ZEITSCHRIFT
FÜR
HYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, GGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karlsruhe, P. HARTECK-y, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, K. HAUFFE-Frankfurt/Main-chst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-Aachen, G. JOOS-chen, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, H. KUHN-burg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., H. MARTIN-, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, W. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), NSAGER-New Haven, Conn., L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, CHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, I. N. STRANSKI-n, R. SUHRMANN-Hannover, H. S. TAYLOR-Princeton, N. J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Cambridge, Mass., E. WICKE-Hamburg

HERAUSGEGEBEN VON

K. F. BONHOEFFER†, TH. FÖRSTER,
W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 11

MIT 157 ABBILDUNGEN IM TEXT

FRANKFURT AM MAIN 1957

KADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/zeitschrift-fuer-physikalische-chemie_1957_11_1-2

Inhalt von Band 11

Heft 1 und 2

Ausgegeben im April 1957

P. B. Weisz, Diffusivity of Porous Particles — I. Measurements and Significance for Internal Reaction Velocities. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 8. 56.) 1

Hermann Hartmann und *Moj Bönnevie Svendsen*, Der Einfluß von Methylgruppen auf die Inonisierungsspannung aromatischer und ungesättigter Verbindungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. 10. 56.) 16

Elena C. Shafer und *Rustum Roy*, Studies of Silica Structure Phases, III: New Data on the System $AlPO_4$. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. 11. 56.) 30

H. Röck und *W. Schröder*, Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Azeton-Chloroform. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. 11. 56.) 41

W. Hoffmann, *H. Schoeneck* und *W. Wanninger*, Die Oberflächenspannung aräometrischer Prüfungsflüssigkeiten im Temperaturbereich von 15 °C bis 25 °C. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. 11. 56.) . . 56

H. L. Schläfer, Zur Photochemie der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. 11. 56.) . . 65

Fritz Wiloth, Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 10. Mitteilung: Vergleich experimenteller Daten mit den Integrationsergebnissen eines vervollständigten reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 11. 56.) 78

H. Bottenbruch und *W. Börsch-Supan*, Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser 11. Mitteilung: Integration von reaktionskinetischen Differentialgleichungssystemen mit dem schwedischen elektronischen Rechenautomaten BESK. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. 2. 57.) . . 103

Hermann Hartmann und *Christian Buschbeck*, Lichtabsorption und magnetisches Verhalten von Komplexverbindungen des *Ru*(III). Mit 7 Abbildungen. Eingegangen am 19. 11. 56.) 120

Buchbesprechung

H. G. F. Winkler, Struktur und Eigenschaften der Kristalle 136

Heft 3 und 4

Ausgegeben im Mai 1957

D. Koschel und *R. Schlögl*, Über das elastisch-plastische Verhalten eines Kationenaustauschers. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. 11. 56.) 137

Kai Grjotheim, On the Electrochemical Series of Metals in the Eutectic Melt of Sodium- and Potassium-Fluorides. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. 11. 56.) 150

Eric Hutchinson und *Lorraine Winslow*, The Electromotive Force of Cells Containing Dodecyl Ammonium Chloride. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. 11. 56.) 165

G. Kortüm, *W. Theilacker* und *G. Schreyer*, Zur Frage der Thermochromie, VI. Mitteilung: Die Thermochromie adsorbierter Molekeln; Identität von Thermochromie und Piezochromie. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. 12. 56.) 182

M. Halfawy, Crystal Growth of Silver during Electrodeposition on copper Substrates. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. 12. 56.) 196

C. J. Ballhausen, Über die Spektren komplexer Vanadin (III)-Verbindungen. Ein Kommentar zu H. Hartmann und C. Furlani. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. 12. 56.) 205

Hermann Hartmann, Stellungnahme zu dem Kommentar von C. J. Ballhausen. (Eingegangen am 13. 12. 56.) 209

Hermann Hartmann und *Günter Rinck*, Das Disproportionierungsgleichgewicht des Titantrichlorids. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. 12. 56.) 213
Hermann Hartmann und *Hans-Joachim Schmidt*, Über Absorptionsspektren komplexer Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 5. 12. 56.) 234
S. Peter und *I. Stolle*, Die Strukturviskosität thixotroper Suspensionen, insbesondere Bentonitsuspensionen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. 12. 56.) 251
Heinrich Noller und *Agathe Häßler*, Diffusionseinflüsse bei der Katalyse mit Ionenaustauschern. Mit 3 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 27. 2. 56.) 267
Paul F. Schmidt und *Ralph A. Moßmann*, Zum Primärprodukt der Kohlenstoffverbrennung beim Abbrand von cracking coke. Ein Beitrag zur Veröffentlichung M. Rossberg. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 28. 3. 57.) 273

Buchbesprechung

E. A. Braude und *F. C. Nachod*, Determination of Organic Structures by Physical Methods 275

Heft 5 und 6

Ausgegeben im Juni 1957

H. L. Schläfer und *H. Skoludek*, Zur Lichtabsorption komplexer Ionen des II-werigen Chroms. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 11. 12. 56.) 277
H. L. Schläfer und *H. H. Schmidtke*, Bestimmung der Bildungsenthalpie von Titantetrabromid. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. 12. 56.) 297
Martin Linhard und *Melitta Weigel*, Über Komplexverbindungen XXII. Lichtabsorption von Halogeno-pentammin-Co(III)-komplexen im Rot und nahen U. R. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. 12. 56.) 308
Hans Siebert und *Martin Linhard*, Über Komplexverbindungen XXIII. Zur Kurvenanalyse von Lichtabsorptionsbanden. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. 12. 56.) 318
Klaus Böke, Die *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil III). Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 18. 12. 56.) 326
Hermann Hartmann und *Wiltraut Ilse*, Das eingeschränkte Fermigas. 1. Teil: Das ideale Gas. (Eingegangen am 2. 1. 57.) 337
L. Graf und *H. Klatte*, Über das interkristalline Eindringen von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Mischkristall-Konzentration. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 2. 1. 57.) 342
Juro Horiuti und *Takashi Nakamura*, Stoichiometric Number and the Theory of Steady Reaction. (Eingegangen am 20. 12. 56.) 358
Nobuyuki Tanaka und *Teisuke Murayama*, Anodic Waves of the Cyanide at the Dropping Mercury Electrode and the Dissociation Constants of Cyanomercurate(II)-Complexes. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 3. 1. 57.) 366
R. Haase, Untersuchungen an Thermoketten I. Theoretische Grundlagen. (Eingegangen am 10. 1. 57.) 379

Buchbesprechungen

F. Hund, Theoretische Physik 405
H. M. Hershenson, Ultraviolet and Visible Absorption Spectra 406

Berichtigung zu Band 11, S. 41—54 406

Autorenregister von Band 11 407

Am 15. Mai 1957
verließ uns nach schwerer Krankheit im Alter von nur 58 Jahren

PROFESSOR DR. PHIL.

KARL FRIEDRICH BONHOEFFER

DIREKTOR DES MAX-PLANCK-INSTITUTS FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE
IN GÖTTINGEN

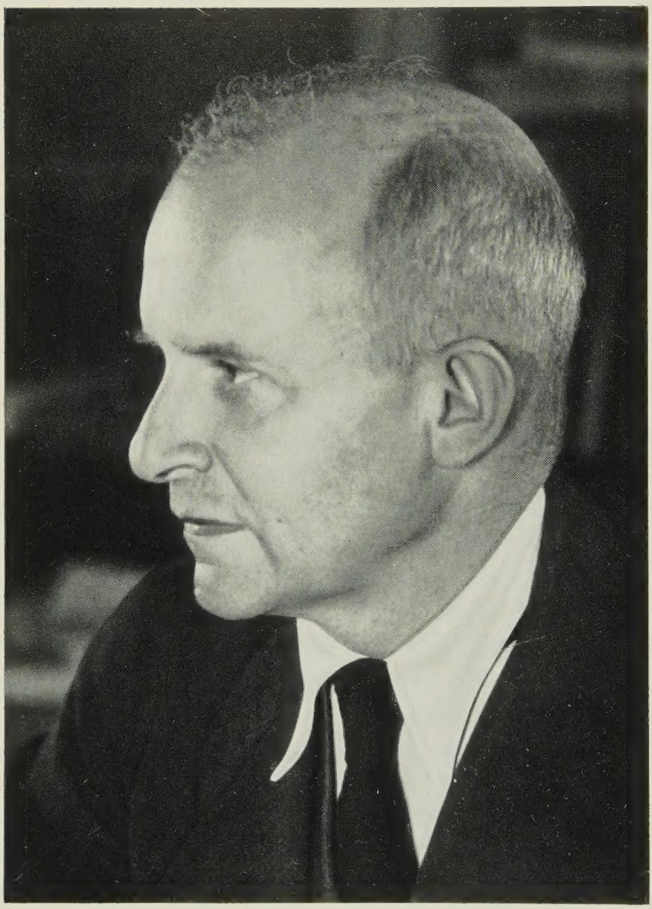
Die Wissenschaft verliert in ihm einen überragenden Forscher, dessen Arbeitsgebiet sich von der Kinetik der Gasreaktionen bis zur Elektrochemie biologischer Vorgänge erstreckte. Die Deutung der Prädissoziation und die Entdeckung des Parawasserstoffs bleiben unlöslich mit seinem Namen verknüpft. Vorbildlich wie seine Tätigkeit als Forscher war auch sein Verhältnis zur akademischen Jugend. Seinen Mitarbeitern war er Lehrer und Freund zugleich, und der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses galt stets seine Sorge. In seiner unbestechlichen Sachlichkeit war er Hüter der Wahrheit auch in schwerer Zeit. Freunde und Schüler trauern um ihn.

Die Zeitschrift für Physikalische Chemie verliert in ihm ihren Wiederbegründer.

In Trauer und Dankbarkeit

DIE REDAKTION
DER ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE
Th. Förster W. Jost G.-M. Schwab

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT



K. F. Bonhoeffer

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 1—15 (1957)

Diffusivity of Porous Particles

I. Measurements and Significance for Internal Reaction Velocities

By

P. B. Weisz

With 6 figures

(Received 13. 8. 56)

Introduction

In many cases of chemical processes taking place within porous solids, a flux of participating molecules from or to the boundaries and within the solid granules is required. Examples are found in the broad field of heterogeneous catalysis and in the combustion of deposits within porous media. In the former case all reactants and products must find their way to and from the internal catalytically active surfaces. In the latter example one reactant is located within, while another (oxygen) must be transported into the porous material. Thus, for the participating molecules the effective diffusivity constant D_{eff} is a basic property of the porous solid, and is fundamental in determining the behavior of the reaction system, as has been discussed by various authors[1,2,3,4].

Effective diffusivities have been estimated[3] from other physical properties of the solid, using certain assumed models for its pore structures. Some direct measurements of diffusivity have been attempted. Wicke and Kallenbach[5] cemented pellets of porous glasses and carbons to glass tubes and measured the amounts of N_2 and CO_2 counter-diffusing through these plugs. Hoogschagen[6] has mounted

[1] E. W. Thiele, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 31 (1939) 916.
[2] J. B. Zeldowitch, Acta Phisiochim. USSR 10 (1939) 583.
[3] A. Wheeler, Advances in Catalysis 3 (1951) 250.
[4] P. B. Weisz, and C. D. Prater, Advances in Catalysis 6 (1954) 144.
[5] E. Wicke, and R. Kallenbach, Kolloid-Z. 97 (1941) 135.
[6] J. Hoogschagen, Ind. Engng. Chem. 47 (1955) 906.

pellets in rubber tubing, allowed O_2 (from air) to permeate into a closed system containing activated copper, at 400° C; he allows sufficient time of permeation to allow a measurement of the amount of oxygen passed by determining the weight increase of the entire closed system.

We have developed a rugged, sensitive and rapid method for diffusivity determinations. It is rapid and simple enough to allow us to make measurements on entire lots, i. e. on a large number of individual samples to obtain statistical information. It is sufficiently sensitive to be applicable to materials having very low diffusivities in the range of Knudsen diffusion, such as we find in gel structures with pore diameters approaching molecular dimensions. This method will be described and examples of results given for some typical porous solids.

It has been pointed out how internal diffusion transport phenomena can affect the reaction rates obtainable in porous solids: In research, observed reaction rates may not represent the true reaction kinetics; in practical operations the utilization of a given volume of solid catalyst may be poor. With means for the direct determination of effective diffusivity at hand, we can use a general criterion to test whether a given experimental or practical catalyst system will be free of appreciable diffusion transport effects. Such a criterion will be derived, based only on available measurements, and independent of any a priori knowledge of detailed reaction kinetics.

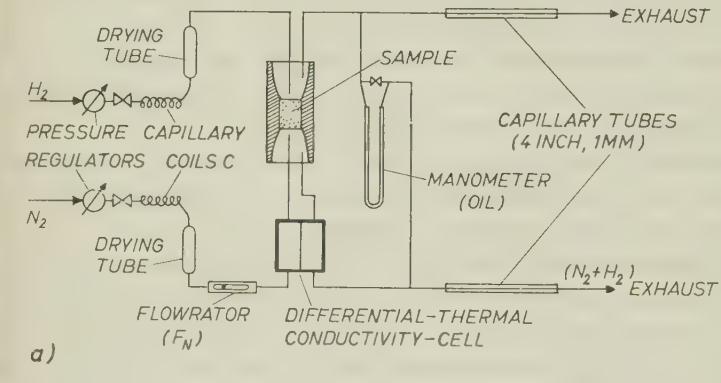
Method of Measurement

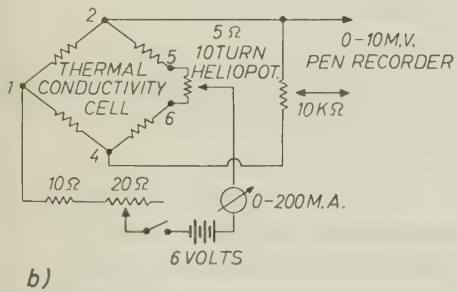
Apparatus

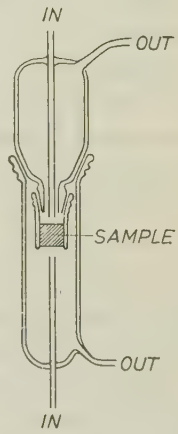
The solid sample is mounted so as to separate two gas flow systems; at one exposed face of the granule a stream of nitrogen passes, at the other a stream of hydrogen. Hydrogen concentration, C_H, in the nitrogen stream due to diffusion through the granule is measured. The diffusivity is determined from C_H, the nitrogen flow rate F_N, the hydrogen concentration difference (ΔC_H), and particle dimensions.

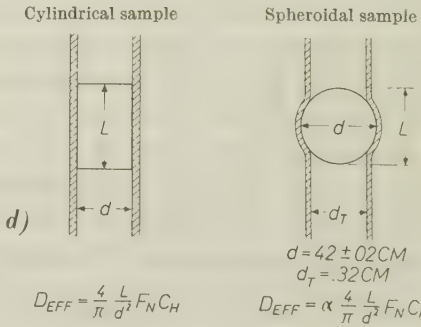
Fig. 1 shows the apparatus. The choice of hydrogen as the diffusing gas and of a thermal conductivity cell as a detector leads to a very sensitive detection system. It allows the direct recording of hydrogen concentration, C_H, on a pen recorder. This allows operation with high enough nitrogen flow rates, F_N, to maintain the partial pressure of hydrogen therein at less than about 0.03 atmospheres even for samples of

latively high diffusivity. Thus the concentration difference ΔC_H is con-ant and equals 1 atmosphere with negligible error. The flow rate F_N is ljusted to a value between 20 and 60 std. cc/min and is measured by a libraited Fischer & Porter Flowrator. The flow rate of hydrogen is









ig. 1. Apparatus for Gas Diffu-ity Measurement, (b) circuit of ow-Macthermal conductivity cell,) glass cell for mounting of test mple, (d) mounting geometry of samples

maintained at a similar magnitude, but its exact value need not be known nor is it critical. Maintenance of equal hydrostatic pressure on both sides is desirable (for measurements on porous structures outside of the Knudsen diffusion range). This is accomplished by adjusting hydrogen flow rate, until the differential manometer indicates no pressure differential. This procedure automatically regulates the H_2 flow rate in relation to the N_2 flow rate. The capillary coils C consist of 5 feet each of 1 mm. bore capillary tubing and provide means for smoothing the flow rate in the system.

The thermal conductivity cell used is a Gow-Mac Instrument Co. (Newark, N. J.) recorder-type double mass, double pass unit with MT-T filament, wired as shown in Fig. 1b.

The pellet mounting technique is critical in that it must be leak proof in view of very small gas flow rates to be measured. Cementing techniques have proved to be unreliable. Excellent results have been attained by forcing the pellets into slightly undersized Tygon tubing. Furthermore, experience has shown that mounting leaks will reveal themselves by non-steady, fluctuating hydrogen passage which is immediately discernable on the pen recorder trace. Fig. 1 c shows the glass sample cell. We have used solid samples in the form of cylinders, or as spherical beads.

For cylindrical samples the effective diffusivity will be determined by

$$D_{\text{eff}} = F_N C_H \frac{4\,L}{\pi\, d^2}\,; \tag{1}$$

where C_H is the relative concentration of H_2 in N_2 (numerically equal to the partical pressure in atmospheres, since the N_2 partial pressure is 1 atm.), L the thickness of the sample, d its diameter, Fig. 1 d.

Cylindrically shaped catalyst samples are usually derived from powders by shaping cylindrical masses under pressure. Such cylindrical pellets contain the intrinsic porous structure of the individual powder particle, and also the interparticle pore structure of the agglomerate. We have also been interested in the intrinsic pore structure of "all-embracive" gels. Such granules having smooth and regular surfaces are obtained by formation of droplets in the hydrogel stage[7], resulting in near spherical (spheroidal) shapes.

For diffusivity measurements on these, we have adopted the following standard method: Spheroids of $d = 0.42 \pm 0.02$ cm. are selected

[7] R. W. Porter, Chem. metallurg. Engng. April, 1946.

nd forced into 1/8″ I. D. ($d_T = 0.32$ cm.) Tygon tubing. For this ocedure a geometric correction factor α defined by $D_{\text{eff}} = \alpha \frac{4}{\pi} \frac{L}{d^2} F_N C_H$ as determined by experiment. Measurements were made on individual samples as spheroids and also as cylinders. Table 1 shows the sults with samples of two different types of catalyst materials. ie flow measurements on the spheres gave the results of column (b). e samples were then individually ground to cylindrical shapes by menting them to a steel mandril, rotating in a lathe, and grinding e diameter and one face with a high speed carbide cutting tool, noving the sample, mounting it in a collet with the previously nented end exposed and grinding off the opposite face. Individual fusivities were then obtained with the geometry of each sample arly defined, as shown in column (a). Thus the geometric correction ctor, α, was determined as the average from the fourteen individual terminations, column (c). Individual diffusivities can now be obtained from measurements on spheroidal samples, using $\alpha = 0.78$. hese are listed in column (d).

Performance and Results

Direct pen recording allows visual observations of the time required to reach steady state diffusion in each sample. This is a matter of few minutes in samples having a diffusivity of the order of 10^{-2} to 10^{-3} cm.^{2}/sec. It is possible therefore to measure a statistical sample of 5 granules in less than two hours.

The magnitude of the statistical probable error of measurement found by repeated remeasurement of the same samples. The data llected in table 1 illustrate reproducibility, inasmuch as each catalyst anule was handled twice, including a change—by grinding—of geometry and remounting in Tygon between the two measurements which ere taken about 3 to 5 weeks apart. Taking the deviations from the verage in each pair of measurements [column (a) and (d)], a root ean square deviation for the measurement is found for each of the wo types of particles to be about $\sigma_m = \pm 8\%$ (see table 2).

Distribution of Diffusivities among Porous Particles. It is possible ow to examine the diffusivity distribution among individual parcles of a lot, to determine if there is an intrinsic spread of values for this roperty. The measurements on various individuals of two types of atalysts listed in table 1 can be examined for the σ values in each case.

Table 2 lists these values obtained from column (a) of table 1, and compares them with the probable error of measurement σ_m. The existence of a real spread of intrinsic diffusivities among catalyst particles of otherwise identical material is indicated from the comparison of σ and σ_m.

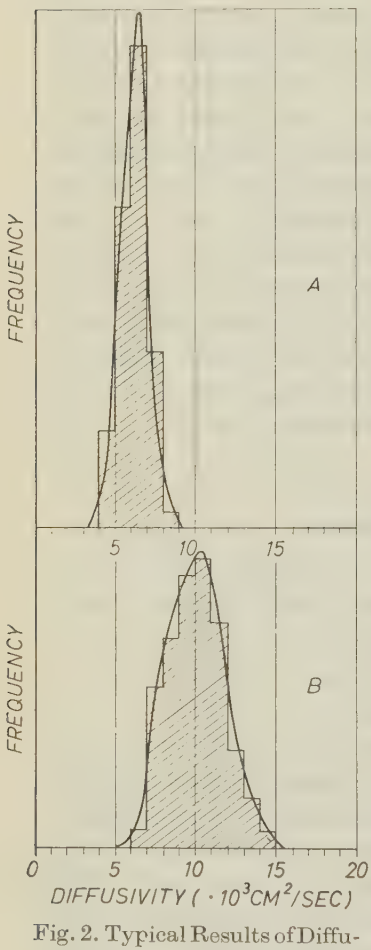


Fig. 2. Typical Results of Diffusivity Measurements (D_{eff} for H_2 at 20°F) on Silica-Alumina (hydrocarbon cracking) Catalysts: (a) SiO_2-Al_2O_3 catalyst with 350 m²/g surface area, (b) catalyst as in A with drawn from catalytic cracking unit after > 300 days' operation

Diffusivity Distribution Changes during Use of Catalyst. The ability of this method to yield the distribution of diffusivity among particles can be used to follow structural changes occurring within the particles when these are subjected to aging processes. In figure 2 are presented histograms of diffusivity measurements on a silica-alumina cracking catalyst with 350 m²/g. surface area, (Socony Mobil Oil Co.) as new material, A, and after normal operation in an oil cracking installation for over one year, B. The decided shift toward larger average diffusivity is characteristic of normal aging of the pore structure, and the wider distribution is a result of various aging severities to which particles have been subjected.

Measurements on Activated Carbons. Another example for the use of this technique and its accuracy is found in the demonstration of anisotropic diffusivity in extruded rods of carbon[8]. In figure 3 are shown the spectra of individual diffusivity determinations which we obtained for a number of cylindrical samples cut parallel to and perpendicular to the axis from three different extruded carbon samples. The usefulness of the ability to obtain data on many individual samples is again well demonstrated.

[8] P. L. Walker, F. Rusinko, and E. Raats, Nature **176** (1955) 1167.

Table 1. *Comparison of Gas Diffusivities Measured on Cylindrical and Spherical Samples*

	(a) Cylindrical Sample	(b)	(c)	(d)
		Spherical Sample		
Catalyst	cm²/sec	$\left(\frac{4}{\pi}\frac{L}{d^2}F_N C_H\right)$	$\alpha = \frac{(a)}{(b)}$	D_{eff} $\alpha_{avg}\cdot$ (b) cm²/sec
Silica-alumina				
# 2	0.0056	0.0068	0.82	0.0053
3	0.0041	0.0053	0.77	0.0041
4	0.0085	0.0102	0.81	0.0080
5	0.0064	0.0080	0.80	0.0062
6	0.0056	0.0062	0.90	0.0048
9	0.0059	0.0076	0.77	0.0059
10	0.0046	0.0068	0.68	0.0053
11	0.0051	0.0063	0.81	0.0049
	Avg. = 0.0057			
Chromia-alumina				
# 13	0.0102	0.0167	0.61	0.0130
14	0.0082	0.0104	0.79	0.0081
15	0.0061	0.0065	0.88	0.0051
16	0.0080	0.0101	0.79	0.0079
17	0.0072	0.0096	0.75	0.0075
18	0.0076	0.0106	0.71	0.0083
	Avg. = 0.0079		$\alpha_{avg.}$ = 0.78	

Table 2. *σ's of Diffusivity Distributions Among Individual Catalyst Particles and the Experimental Error σ_m*
(From Data of table 1)

Material	$\pm\sigma_m$		$\pm\sigma$	
	cm²/sec	%	cm²/sec	%
Silica-alumina sample	0.00045	8	0.0013	23
Chromia-alumina sample	0.00068	8	0.0013	16

Significance of Diffusivity in Determining Gas Transport Effects on Chemical Reactions

Nature of Diffusion Effects

When a chemical process takes place within a porous solid, the reaction will proceed in each volume element according to the intrinsic

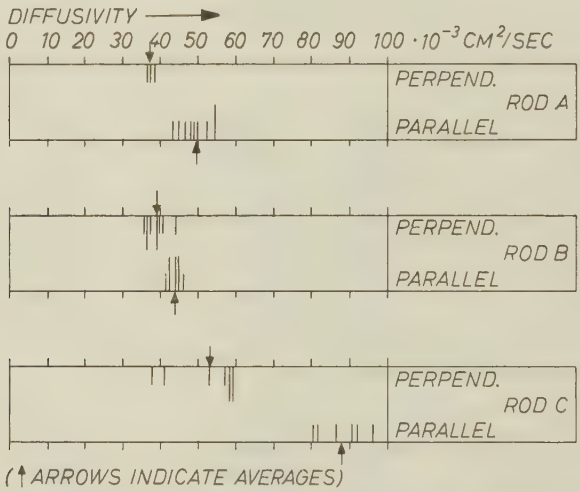


Fig. 3. Spectra of Diffusivities Measured on Individual Cylindrical Pellets Cut from Three Extruded Carbon Rods, Cut Perpendicular or Parallel to the Extrusion Axis

kinetics involving the local reactant concentrations. On the other hand, the concentrations throughout the solid must satisfy Poissons equation. The over-all, *observed* kinetics is described by a solution for the total reaction rate (per unit volume of solid), i. e.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{V_0} \int \frac{dn}{dt} dv \tag{2}$$

of the two equations

$$\frac{dn}{dt} = f(c_i) \tag{3}$$

$$D_{\text{eff}} \nabla^2 c_i - \frac{dn}{dt} = 0 \,. \tag{4}$$

Here, equation (3) expresses the true kinetic relationship of rate with the local concentrations c_i. A convenient expression of the degree of

iffusion limitation", i. e. the amount of deviation from true kinetic tes, is the Thiele utilization factor[1] defined by

$$\eta = \frac{dN}{dt} \Big/ \left(\frac{dn}{dt}\right)_{c_o} . \tag{5}$$

expresses the ratio of the observed rate to the true kinetic rate if reactant concentrations throughout were equal to the known lue at the particle boundary, c_o. Existence of an appreciable diffusion ect can then be defined by an observable deviation of η from unity. perimental studies will represent the true reaction kinetics only en $\eta \cong 1$, and in practical operations full utilization of the volume solid is then attained.

A number of authors[1, 2, 3, 4] have derived analytically, the functnal dependence of η on reaction rate constants, granule size, and ffusivity for certain specific cases of kinetics $f(c_i)$. WAGNER[9] and HEELER[3] have introduced the observed rate in place of the (usually known) reaction rate constant for the specific case of a first-order action, i. e. $f(c_i) = kc_i$. Predictions of the degree of diffusion effects ave been based on the assumption of such specific kinetics and on timates for the solid diffusivity, such as WHEELERS[3], based on an sumed pore structure model. It would be valuable to have a simple iterion to indicate whether any given operating conditions lead to erformance without appreciable diffusion effects in the *absence* of etailed *par iori* knowledge of reaction kinetics and in terms of only *servable* parameters. The above work has provided us with a technique determine diffusivity, D_{eff}, as an observable parameter. A derivaon of a general criterion will now be given.

Criterion for Absence of Appreciable Diffusion Effects

Order of Magnitude Criterion. For a given solid particle (pellet, anule, etc.) approximated by a sphere of radius R_o, the rate of action contributed from its entire volume V must, in steady state, qual the diffusive flux across its surface S

$$\frac{dN}{dt} V = S\, D_{\text{eff}} \left|\frac{dc}{dr}\right|_{r = R_o}$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{3}{R_o} D_{\text{eff}} \left|\frac{dc}{dr}\right|_{r = R_o} . \tag{6}$$

[9] C. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. A **193** (1943) 1.

Inhibition of reaction rate by diffusion effect is brought about by depletion of reactant concentration toward the interior of the granule. Figure 4 illustrates some possible courses for the reactant concentration c within a particle. For negligible loss of reaction rate, we require a negligible reactant concentration gradient (curve 3). This requirement may be formulated by

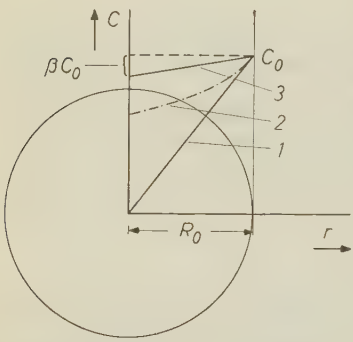


Fig. 4. Sketch of the Concentration within the (Spherical) Particle: 1. Concentration gradient $= c_o/R_o$ (througout particle), 2. Normal course of concentration gradient, with c_o/R_o at the surface, 3. Small concentration gradient $\beta c_o/R_o$, $\beta \ll 1$

$$\left.\frac{dc}{dr}\right|_{r=R_o} \ll \frac{c_o}{R_o}, \tag{7}$$

where the gradient $\frac{c_o}{R_o}$, if constant throughout, would correspond to curve 1. For this and subsequent considerations, it should be noted that the diffusion equation (4) implies that $\frac{dc}{dr} < \left.\frac{dc}{dr}\right|_{r=R_o}$ for any kinetics, as long as internal volume elements are sinks for the species transported and the latter sinks (catalytic conversion sites) are uniformly distributed. I. e., the true course of concentration would have the character of curve 2 rather than of curve 1. Therefore, the formulation in terms of the surface gradient $\left.\frac{dc}{dr}\right|_{R_o}$ is safe.

A general criterion for conditions defining "no appreciable diffusion effect" follows from combining (6) and (7),

$$\frac{dN}{dt}\frac{1}{c_o}\frac{R_o^2}{D_{\text{eff}}} \ll 3\ . \tag{8}$$

This criterion defines the order of magnitude of required conditions.

More Precise General Criterion. For a more precise definition of limiting conditions, we will require a more specific maximum allowable concentration gradient, i. e. in place of (7) we write

$$\left|\frac{dc}{dr}\right|_{r=R_o} \leqq \beta\,\frac{c_o}{R_o} \tag{9}$$

resulting, in place of (8), in

$$\frac{dN}{dt}\frac{1}{c_o}\frac{R_o^2}{D_{\text{eff}}} \leqq 3\,\beta\,, \tag{10}$$

and now wish to find an appropriate numerical value of β, corresponding to a maximum allowable diffusion effect, such as the reasonable requirement $\eta > 0.95$.

Let us take the true kinetics to be describable by

$$\text{Rate} = \frac{dn}{dt} = kc^n, \tag{11}$$

where n is usually referred to as the order of reaction. Even when the true kinetics is more complex, we are, by definition of the problem itself, dealing with a very small concentration gradient, i. e. a very small range of concentrations, over which (11) should hold. Since (11) implies

$$\frac{d\,(\text{Rate})}{\text{Rate}} = n\,\frac{dc}{c}$$

i. e. greater diffusion effects for greater n, we will obtain a criterion for reasonable values $n \gg 0$, which will then be a safe criterion for cases of $n \to 0$. (It will be seen later that, actually, the criterion will *not* lead to over-design of conditions for diffusion-effect free operation even for the case $n = 0$.)

If the concentration gradient, $\beta\,\frac{c_o}{R_o}$, (formula 9), at the surface were to remain the same throughout the interior, we would have

$$c = c_o\left[1-\beta\left(1-\frac{r}{R_o}\right)\right], \tag{12}$$

and we can calculate the diffusion effect η, using (12) and the definitions (2) and (5),

$$\eta = \frac{3}{R_o^3}\int_0^{R_o}\left[1-\beta\left(1-\frac{r}{R_o}\right)\right]^n r^2\,dr$$

$$\eta = 3\int_0^1 [1-\beta\,(1-x)]^n\,x^2\,dx;\quad x = \frac{r}{R_o},$$

which with binomial expansion leads for small β to the approximate solution

$$\eta = 1 - 1/4\,n\,\beta.$$

Thus we can now specify β in the criterion (10) so as to define conditions which will with certainty lead to a predetermined maximum amount of diffusion effect, e. g. $\eta \geqq 0.95$.

The assumption of a constant internal gradient is a safe assumption, in view of the observation made above concerning the nature of the diffusion equation for gas flow to sinks: The concentration gradient is actually *smaller* than corresponds to the constant gradient assumed.

For requirement $\eta = 0.95$, and with $n = 2$ as a reasonable upper limit of order for any ordinary reaction, we get a value of $\beta = 0.1$. We thus have

$$\frac{dN}{dt}\frac{1}{c_o}\frac{R_o^2}{D_{\text{eff}}} \leq 0.3 \tag{13}$$

as a safe general criterion for experimental or practical conditions which will be free from diffusion effects in that the utilization factor will be $\eta \geqq 0.95$.

Maximum Possible "Overdesign" of Criterion. We have seen the above criterion to safely define conditions for which no diffusion effects will be expected to occur although the detailed reaction kinetics may not be known. We can now examine to what extent the criterion may be *over*cautious, by regarding the very extreme case of zero order kinetics. By definition, reaction rate is independent of concentration, and a concentration gradient within the particle would logically result in no effect on reaction rate. However, WHEELER[3] has already pointed out that even for the extreme case where a reaction rate remains finite for all finite concentrations, $\frac{dN}{dt}$ must drop below $V\left(\frac{dn}{dt}\right)_{c=c_o}$, i. e. $\eta < 1$, when the concentration drops to zero at a depth smaller than R_o, since the remainder of the particle will then contribute no reaction. The limiting condition corresponds obviously to the case where $c = 0$ just at $r = R_o$. Solution of the general equation (4) for $\frac{dn}{dt} = \text{const}$ at $c > 0$ and $\frac{dn}{dt} = 0$ for $c = 0$, leads to a calculation of the surface gradient when this limiting condition prevails, namely

$$\left.\frac{dc}{dr}\right|_{r=R_o} = 2\,\frac{c_o}{R_o}.$$

Thus, with (6) we obtain

$$\frac{dN}{dt}\frac{1}{c_o}\frac{R_o^2}{D_{\text{eff}}} \leqq 6,$$

indicating the criterion we would still have to satisfy even in the extremely mild case of strict zero-order kinetics.

Summary for a Practical Criterion. Considering that we may expect the dependence of a chemical reaction on reactant concentration to be represented by or approximated by a rate law of anywhere from

second to complete zero order, we have the general criterion defining conditions for kinetics *free of significant diffusion effects*

$$\frac{dN}{dt}\frac{1}{c_o}\frac{R_o^2}{D_{\text{eff}}} \leqq .3 \ldots 6. \tag{14}$$

All approximations used in the derivation were in the direction of giving additional safety to the criterion, so that the lower limit of the numerical range .3 . . . 6 is actually greater than .3. On the other hand, the same criterion indicates the *definite existence of diffusion effects* in kinetic behavior when the value of the left-hand expression is above 6, since here the most favorable case has been dealt with.

Applications of Criterion for Diffusion Effect Free Conditions

Test for Maximum Permissible Particle Size. For a given porous material of diffusivity D_{eff}, and concentration of a reactant c_o, which is to undergo chemical transformation within the material, (14) will define a magnitude of particle size above which diffusion effects will reduce the attainable reaction rate.

For the cracking reaction of cumene on porous silica-alumina cracking catalyst, for example, WEISZ and PRATER[4] have made many measurements in which the particle size of the catalyst was varied. Figure 5 shows a set of measurements in which only the particle size was varied. The diffusivity of the material was determined by the

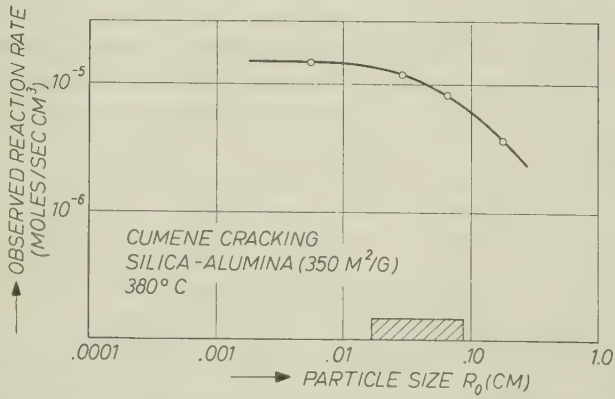


Fig. 5. Comparison of Predicted Critical Size for Porous Catalyst Particle and Observed Onset of Diffusion Retardation of Reaction Rate, in the Cracking of Cumene on Silica-Alumina

method above as $6.2 \cdot 10^{-3}$ cm.^{2}/sec. for H_2 at 20° C., which recalculated for cumene (mol. wt. = 120) at 400° C. results in $D_{\text{eff}} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ cm.^{2}/sec. The concentration of reactant (cumene) was $c_o = 1.75 \cdot 10^{-5}$ moles/cc. For the reaction rate of $1.5 \cdot 10^{-5}$ moles/sec. cm.^{3}, we calculate the range of critical size R_o as indicated by the shaded area on the abscissa of figure 5. The measurements verify the loss of reaction rates as setting in within the critical size range determined by our criterion. Similar and successful use of this criterion has been made in these laboratories in many investigations on various catalytic processes.

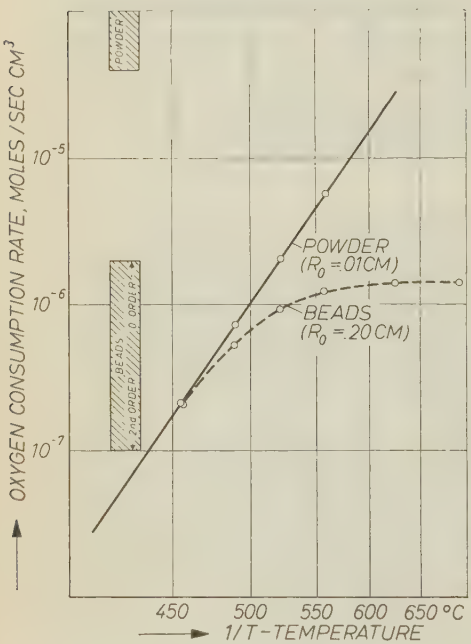


Fig. 6. Comparison of Predicted and Observed Magnitude of Combustion Rate Above which Internal Combustion in Pores of Particle Deviates from True Chemical Kinetics (Arrhenius plot)

Test for Maximum Reaction Rate. The same criterion will determine, for a given particle size, at what reaction rate deviation from true chemical kinetic behavior will occur. An example is found in studies of the Arrhenius relationship of combustion rate of carbonaceous material within porous particles as a function of temperature. We have studied the temperature dependence of the oxidation rate of the petroleum "coke" deposited on used cracking catalyst. Measurements were made on spherical particles of $R_o = 0.20$ cm. and on powdered material of $R_o = 0.01$ cm. (150 mesh screen, average size). The effective diffusivity of the material, identical to that in the abovementioned cumene work, recalculated for oxygen at 500° C., is $4 \cdot 10^{-3}$ cm.^{2}/sec. Measurements were carried out at various combustion temperatures at an oxygen concentration of $c_o = 3 \cdot 10^{-6} \frac{mols}{cc}$. The average rate of oxygen consumption, $\frac{dN}{dt}$, obtained in each case is shown in figure 6, plotted as the logarithm, against temperature on a $1/T$ scale. Using the criterion (14) to determine the

agnitude of the rate $\frac{dN}{dt}$ below which we should expect true chemical netics for the two cases of R_o, we find 1 to $20 \cdot 10^{-7}$ moles/sec. cm.^{3} for e spheres and 4 to $80 \cdot 10^{-5}$ moles/sec. cm.^{3} for the powder, as indicated the shaded areas along the ordinate. The data show clearly that e rate follows a typical Arrhenius relationship as long as its magnide is below that determined by (14) in each case. The small range vered by the rate measurements on large particles which is useful intrinsic rate studies is apparent and is predicted by (14).

From a comparison of the observed deviation of the rate for the ds with the predicted range, one could conclude that the order reaction in oxygen may be expected to be about one.

The criterion has been of general usefulness as a basic guide in the rse of research and a large variety of fundamental investigations ing porous catalysts. Among other things it indicates how a change reactant concentration (pressure in gas reactions) can also be a tor in producing a transition of reaction behavior from true chemical netics to diffusion inhibited reaction rates. This consideration can ten be utilized to produce favorable conditions in experimental udies. It furthermore defines conditions for which catalytic reactions a intermediate compounds of certain minute concentration c_o are ssible[10].

The author is indebted to R. E. Honig and to L. E. Hunter for eir contributions in the development of the technique of diffusivity easurement.

esearch and Development Laboratory Socony Mobil Oil Co., Inc., Paulsboro, N.J.

[10] P. B. Weisz, Science **123** (1956) 887.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge. Bd. 11, S. 16—29 (1957)

Der Einfluß von Methylgruppen auf die Ionisierungsspannung aromatischer und ungesättigter Verbindungen

Von

HERMANN HARTMANN und MOJ BONNEVIE SVENDSEN

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 30. 10. 56)

Zusammenfassung

Mit der von HARTMANN und GRUNERT angegebenen Apparatur wurden die Ionisierungsenergien von Toluol, *o*-Xylol, *m*-Xylol, *p*-Xylol, Mesitylen, Durol, Brombenzol, Bromdurol, Anilin, *p*-Toluidin, Mesidin und Durolamin gemessen. Es wird gezeigt, daß die Differenzen der Ionisierungsenergien der methylierten Äthylene (gemessen von HONIG) und methylierten Benzole gegen die der nicht methylierten Grundsubstanzen durch eine einfache elektrostatische Induktionsvorstellung quantitativ ausreichend dargestellt werden können. Bei *p*-Xylol und *p*-Toluidin spielt Stabilisierung der Ionen durch Mesomerie eine Rolle.

Seitdem MULLIKEN[1] den Begriff Hyperkonjugation geschaffen hat, ist vielfach versucht worden, die dem Chemiker wohlbekannten Erscheinungen, die bei Methylsubstitution auftreten, als Wirkung der Hyperkonjugation zu verstehen. Da die Hyperkonjugation jedoch nur einer von mehreren möglichen energetischen Effekten zweiter Ordnung ist, scheint es notwendig zu sein, die Reichweite der Hyperkonjugationstheorie an geeignetem empirischem Material kritisch festzustellen.

Besonders geeignet für diesen Zweck ist die Betrachtung der Ionisierungsenergien methylsubstituierter aromatischer und ungesättigter Kohlenwasserstoffe. HONIG[2] hat die Ionisierungsenergien aller methylsubstituierten Äthylene ermittelt. Wir hatten also experimentell in

[1] R. S. MULLIKEN, C. A. RICKE und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 41.

[2] R. E. HONIG, J. chem. Physics **16** (1948) 105.

erster Linie Toluol, die drei Xylole, Mesitylen und Durol und in weiter Linie Derivate dieser Stoffe, wie Bromdurol, *p*-Toluidin, Mesidin und Durolamin zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Wir haben die Meßanordnung benutzt, die der eine von uns zusammen mit H. GRUNERT[3] entwickelt hat. Die Auswertung der gemessenen Anodenstromkurven konnte auf drei Arten geschehen:

1. Man setzt die Ionisierungsspannung gleich derjenigen Beschleunigungsspannung, bei der zum erstenmal ein außerhalb der Meßfehlergrenzen liegender Ionenstrom auftritt. Diese Art der Auswertung war vor allem bei den meisten älteren Messungen angewandt worden, sie wird aber auch bei einigen neueren Arbeiten, so z. B. bei der von MITCHELL und COLEMAN[4] als die zuverlässigste angesehen.

2. Die Ionisierungsspannung wird durch den Schnittpunkt des verlängerten geradlinigen Teils der Strom-Spannungs-Kurve mit der Abszissenachse festgelegt. Nach VOUGHT[5] entspricht diese Art der Auswertung vor allem der Forderung, daß das FRANCK-CONDON-Prinzip bei den durch Elektronenstoß hervorgerufenen Übergängen gültig sein muß.

3. Nach HONIG[2] wird die Berührung einer kritischen Tangente mit der semi-logarithmisch aufgetragenen Stromspannungskurve ermittelt. Aus der Neigung der kritischen Tangente wird unter Berücksichtigung einer Maxwellverteilung der stoßenden Elektronen die Ionisierungsspannung errechnet.

Die Annahme von VOUGHT[5] scheint für kompliziertere Moleküle reichlich vereinfacht zu sein und wird deshalb vielfach angegriffen. Die Methode von HONIG[2] scheint uns die sinnvollste zu sein. Ihre Anwendung setzt jedoch voraus, daß die Form der Ionenstromspannungskurve genau reproduzierbar ist. Dafür ist notwendige Voraussetzung, daß die Elektronenemission und der Dampfdruck der zu untersuchenden Substanz in der Röhre wirklich konstant gehalten werden können. Das ist bei unserer Versuchsanordnung aber nicht vollständig der Fall; wir sind also darauf angewiesen, aus dem ersten meßbaren Auftreten eines Ionenstroms das kritische Potential zu be-

[3] H. HARTMANN und H. GRUNERT, Z. physik. Chem. **199** (1952) 259.
[4] J. J. MITCHELL und F. F. COLEMAN, J. chem. Physics **17** (1949) 44.
[5] R. H. VOUGHT, Physic. Rev. **71** (1947) 93.

stimmen. Die Genauigkeit von Absolutmessungen, die nach dieser Methode ausgeführt wurden, ist mit etwa $\pm$ 0,2 eV anzugeben. Begnügt man sich aber mit Relativmessungen, d. h. eicht man die Apparatur, mit einer Substanz von bekannter Ionisierungsspannung, beispielsweise Benzol, so werden die Fehlerquellen erheblich verringert und die Genauigkeit der Meßwerte steigt entsprechend erheblich an.

Bei unseren Messungen haben wir überdies zur Festlegung des kritischen Potentials Messungen bei verschiedenen Dampfdrucken zugrunde gelegt. Der Gasdruck beeinflußt insbesondere die Steilheit der Stromspannungskurven. Nur wenn mindestens drei Kurven sehr verschiedener Steilheit denselben Anfangspunkt ergeben haben, haben wir den betreffenden Meßwert als reproduzierbar angesehen.

Über die von uns verwendeten Kathoden ist folgendes zu sagen: Es hat sich herausgestellt, daß, wie Grunert schon beobachtet hatte, Oxydkathoden für die Messungen an Anilin unbrauchbar sind, da diese Kathoden durch die geringsten Spuren dieses Stoffes völlig vergiftet werden. Beim Durolamin traten dagegen keine Störungen auf. Bei Verwendung einer Wolfram-Kathode ließ sich aber auch das Anilin störungsfrei messen. Außerdem erwies sich die Wolfram-Kathode aber auch in anderer Hinsicht als vorteilhafter. Verschiedene gelegentlich auftretende sprunghafte Störungen konnten ausgeschaltet werden, und es wurden besser reproduzierbare Stromspannungskurven erhalten. Deswegen wurden alle Messungen mit der Wolfram-Kathode wiederholt. Nur bei Brombenzol traten eigenartige Störungen auf, die bei Verwendung der Oxyd-Kathode ausblieben. Beim Bromdurol traten diese Störungen nicht auf. Alle Messungen wurden mehrmals wiederholt und nach Möglichkeit zwischendurch immer Eichmessungen mit Benzoldampf eingeschaltet. Außer dem Kathodenmaterial (Oxyd- und Wolfram-Kathode) und den Anoden (Voll- und Drahtnetzanode) wurde bei einigen Messungen auch die Kathodenheizung variiert. Dabei wurde Gleichstrom verschiedener Stromrichtung und Wechselstrom verwendet. Die resultierenden Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmung.

Während bei flüssigen Substanzen die von Grunert erprobten Methoden mit Erfolg angewandt werden konnten, ergaben sich Schwierigkeiten bei der Messung fester Substanzen. Es wurden drei verschiedene Methoden angewandt:

1. Das Vorratsgefäß mit der Substanz wird in einem Heizbad erwärmt, die ganze Versuchsanordnung durch Bestrahlung mit einer

frarotlampe auf die erforderliche Temperatur gebracht. Die Messung folgt im übrigen wie bei flüssigen Substanzen.

2. Die Substanz wird in einem elektrischen Öfchen verdampft, das Stelle der Düse angebracht ist. Das Öfchen besteht in der Hauptche aus einer Eisenhülle zur Aufnahme der Substanz. Diese ist mit em dünnen Draht umwickelt und wird mit Hilfe der eingeschmolnen Drahtzuführungen von außen auf die gewünschte Temperatur eizt. Als Verschluß dient ein mit einer spaltförmigen Öffnung verener Deckel.

3. Durch die locker den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllende Subnz wird ein Benzolstrom geleitet, der sich, wenn Löslichkeits- und mpfdruckverhältnisse günstig sind, mit Substanz belädt. Die Ioniionsspannung der zu untersuchenden Substanz muß bedeutend tiefer gen als die des Benzols, da nur die niedrigste Ionisationsspannung deutig festlegbar ist. Keines der erwähnten Verfahren ermöglicht e so sichere Messung, wie sie bei den flüssigen Substanzen erreicht rden konnte. Um einigermaßen zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, rden bei jeder Substanz mindestens zwei der erwähnten Verfahren gewandt, und zwar bei Durol 1. und 3., bei Bromduroal 1., 2. und bei Toluidin und Aminodurol 1. und 2. Mit den verschiedenen thoden wurden befriedigend übereinstimmende Werte für die nisierungsspannungen gefunden. Die untersuchten Substanzen waren rchweg von dem höchsten erhaltbaren Reinheitsgrad. Sie wurden rch wiederholte fraktionierte Vakuumdestillation, Sublimation oder istallisation gereinigt und gut getrocknet. Das Durolamin wurde aus omdurol durch Hydrieren und anschließende Reduktion nach RTLESS, HAMPSON und INGHAM[6] synthetisiert, durch Wasserdampfstillation, wiederholte Kristallisation aus Ligroin und anschließende kuumsublimation gereinigt.

Meßergebnisse

Die hier angegebenen Werte sind, wie bereits erwähnt, Relativrte, bezogen auf den Eichwert 9,5 eV für Benzol.

Dies ist beim Vergleich mit anderen Werten zu berücksichtigen. ektroskopisch wird bei Benzol bekanntlich ein etwas niedrigerer rt gefunden (PRICE und WOOD[7]: 9,24 eV).

---

[6] R. H. BIRTLES und G. C. HAMPSON, J. chem. Soc. (1937) 10. — C. E. INGM und G. C. HAMPSON, J. chem. Soc. (1939) 981.

[7] W. C. PRICE und R. W. WOOD, J. chem. Physics 3 (1935) 439.

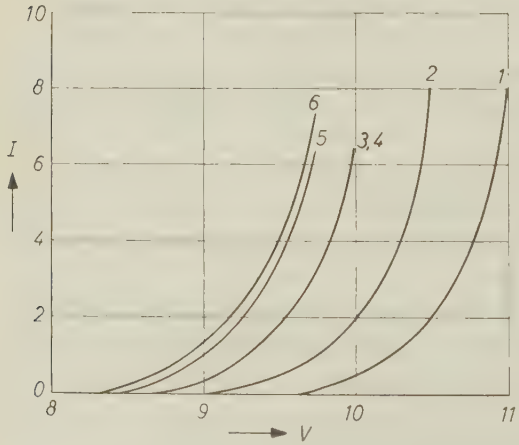
Im Vergleich mit spektroskopischen Daten dürften die hier gefundenen Werte also allgemein etwas zu hoch liegen.

Tabelle 1. *Methylbenzole*

Substanz	Ionisationspotential in eV		Literaturstelle
	gemessen	ältere Werte	
Benzol	9,5	9,5 9,45 9,24	3, 8, 7
Toluol	9,1	8,5 8,92	8, 9
m-Xylol	8,8		
o-Xylol	8,8	10,0 8,3	8, 10
p-Xylol	8,4		
Mesitylen	8,5		
Durol	8,6		

Abb. 1 zeigt eine Gegenüberstellung der Ionenstrom-Spannungskurven der flüssigen Methylbenzole, umgerechnet auf den Eichwert 9,5 eV für Benzol.

Die Kurven sind bei möglichst gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen. Eine strenge Reproduzierbarkeit der Kurven ist auch hier nicht vorhanden, da neben Druck, Elektronenemission und Heizstrom noch weitere, schwer kontrollierbare Faktoren die Steilheit der Kurven beeinflussen können. Immerhin sind bei diesen Substanzen die Abweichungen im allgemeinen nicht sehr erheblich. So wurden bei Parallel-



1. Benzol −36°
2. Toluol −26°
3, 4. o- und m-Xylol −4°
5. Mesitylen +10°
6. p-Xylol −4°

Abb. 1. Typische Strom (I)-Spannungs (V)-Kurven

essungen an *o*- und *m*-Xylol wiederholt genau identische Kurven gefunden, und Abb. 1 zeigt, daß bei so ähnlichen Stoffen wie den flüssigen ethylbenzolen doch einigermaßen vergleichbare Kurven gefunden erden können.

Es wird darauf verzichtet, für die übrigen Substanzen eine ähnliche egenüberstellung zu geben, da bei den festen Substanzen die Verchsbedingungen nicht so genau festgelegt werden können, wie es bei n Methylbenzolen der Fall ist. Im allgemeinen kommt bei diesen essungen dem Verlauf der Kurven nur insofern eine Bedeutung zu, s er zeigt, inwieweit eine Messung für die Bestimmung des kritischen tentials herangezogen werden kann. Reproduzierbar ist nur der fangspunkt an der Abszisse, nicht aber die Form der Kurven.

Tabelle 2. *Aromatische Bromverbindungen und Amine*

Substanz	Ionisationspotential		Literaturstelle
	gemessen	ältere Werte	
Brom-Benzol .	8,5	8,5	3
Brom-Durol .	8,0		
Anilin	8,0		
p-Toluidin . .	7,5		
Mesidin	7,7		
Durol-amin . .	7,7		

In der folgenden Tabelle sind zum Vergleich die Honigschen Daten[2] für die Olefine wiedergegeben.

Tabelle 3. *Olefine* (Honig)

Substanz	Ionisationspotential
Äthylen	10,62
Propylen	9,84
Dimethyl-äthylen .	9,35
cis-Butylen . . .	9,29
trans-Butylen . .	9,27
Dimethyl-propylen	8,85
Tetramethyl-äthylen	(8,45)

Die Abb. 2 zeigt eine graphische Darstellung der Abnahme der Ionisationspotentiale mit zunehmender Anzahl von Methylgruppen.

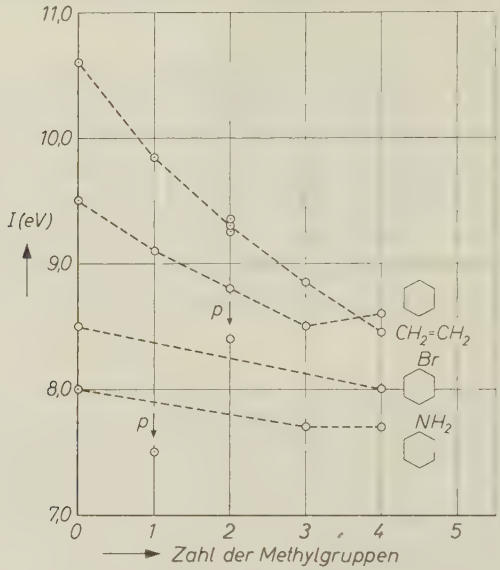


Abb. 2. Ionisierungsenergien von Methylsubstitutionsprodukten des Äthylens, Benzols, Brombenzols und Anilins

Diskussion der Meßergebnisse

Beim Vergleich der vier Reihen sieht man, daß das Ionisationspotential in der Reihenfolge: Äthylen, Benzol, Brombenzol, Anilin abnimmt.

Innerhalb jeder Reihe nimmt das Ionisationspotential mit steigender Anzahl von Methylgruppen im allgemeinen ziemlich regelmäßig ab. Diese Abnahme ist am größten in der Äthylenreihe und verringert sich auch in der Reihenfolge: Benzol, Brombenzol, Anilin.

Ausnahmen von dieser regelmäßigen Abnahme finden sich beim Übergang von Mesidin zu Durolamin und von Mesitylen zu Durol. Hier wird keine weitere Abnahme, möglicherweise sogar ein (innerhalb der Fehlergrenzen liegender) Anstieg beobachtet.

Auffällig ist aber vor allen Dingen die niedrige Ionisierungsenergie der *p*-Verbindungen.

Eine genauere Untersuchung der Ionisationspotentiale der Amine wäre wünschenswert, aber die Messungen an diesen Verbindungen

sind, wie bereits erwähnt, schwierig und die Unterschiede zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe sind so gering, daß es nicht möglich scheint, mit der hier angewandten Methode das Bild weiter zu verfeinern.

Wir begnügen uns also mit der Feststellung, daß die Ionisationspotentiale der aromatischen Amine bedeutend tiefer liegen als die des Benzols, daß bei Einführung von Methylgruppen nur eine geringe Abnahme beobachtet wird, und daß diese Abnahme bei *p*-Toluidin am größten zu sein scheint.

Besser zu übersehen sind die Verhältnisse bei den Methylbenzolen. Hier sind die Messungen genauer und die Unterschiede größer.

Die Einführung einer Methylgruppe bewirkt in der Reihe Benzol, Toluol, *m*- bzw. *o*-Xylol, Mesitylen eine Abnahme des Ionisationspotentials von je etwa 0,3 eV, während beim Übergang von Mesitylen zu Durol keine weitere Abnahme erfolgt. Man betrachte dagegen die Olefine, wo hier Einfluß einer Methylgruppe bedeutend größer ist, dieser Einfluß aber mit steigender Anzahl von Methylgruppen regelmäßig abnimmt.

Der auffallend tiefe Wert für das *p*-Xylol entspricht derselben Erscheinung beim *p*-Toluidin.

Die erste Annahme, dies könne durch geringe Spuren von Verunreinigungen bedingt sein, erwies sich als unwahrscheinlich, da Messungen an Präparaten verschiedenen Ursprungs vorgenommen wurden und auch nach wiederholter fraktionierter Kristallisation und Destillation keine Änderung festzustellen war. Auch läßt die Form der Ionisationskurven (Abb. 1) eigentlich nicht auf Verunreinigungen schließen.

Während es bei *p*-Toluidin vielleicht doch möglich wäre, daß die Abweichung innerhalb der Fehlergrenze läge, ist dies bei *p*-Xylol sicher nicht der Fall. Die Meßgenauigkeit sollte gerade bei den Xylolen recht gut sein, da sie sowohl mit Benzol als auch mit den anderen Xylolen als Eichsubstanz gemessen werden konnten. Außerdem hat man, wie bereits erwähnt, bei den Methylbenzolen den Vorteil, daß sie sich gleich gut mit Wolfram- und mit Oxyd-Kathode messen lassen.

Während der Wert für das Toluol mit früheren Messungen, besonders der spektroskopischen Messung (entsprechend der Festlegung des Eichwertes sollten die gefundenen Werte 0,26 eV höher liegen als die auf spektroskopischem Wege bestimmten, die tatsächliche Abweichung entspräche dann weniger als 0,1 eV) gut übereinstimmt, zeigen

die Werte für die Xylole starke Abweichungen. BOUCHER[8] erhält nach der Elektronenstoßmethode den erstaunlich hohen Wert von 10,0 eV für eine Mischung der Xylole. Dies dürfte wahrscheinlich dadurch bedingt sein, daß er die Apparatur mit Hilfe der Anregungsspannungen eicht. Gerade, wenn eine Mischung von Substanzen verschiedener Ionisationsspannung und wahrscheinlich auch verschiedener Anregungsspannung vorliegt, müßten mit dieser Methode notwendigerweise fehlerhafte Werte erhalten werden.

Besser ist die Übereinstimmung mit dem Wert, den PRICE[10] in einer Zusammenstellung bekannter Werte angibt. Er hat für alle drei Xylole den Wert von ca. 8,3 eV. Die Werte sind einer nicht publizierten Arbeit entnommen. „Estimated by considerations of spectroscopic features other than Rydbergseries" ist alles, was er über die Bestimmungsmethode schreibt. Es scheint sich also nur um eine angenäherte Abschätzung zu handeln. Es ist möglich, daß dies auch die Ursache dafür ist, daß für alle drei Xylole derselbe Wert gefunden wurde. Jedenfalls darf man wohl annehmen, daß in diesem Fall unsere Messung die genauere ist.

Die Brombenzole nehmen zwischen den Methylbenzolen und den Aminen eine Zwischenstellung ein. Die Genauigkeit dürfte auch hier besser sein, als bei den Aminen. Besonders befriedigend erscheint es, daß für das Brombenzol derselbe Wert gefunden wurde wie in der GRUNERTschen Arbeit, obwohl verschiedene Eichmethoden verwandt wurden. GRUNERT eicht ebenso wie BOUCHER mit Hilfe der Anregungsspannung.

Die Abnahme der Ionisationsspannung bei steigender Anzahl von Methylgruppen wird auch in anderen Reihen beobachtet. Eine Zusammenstellung sämtlicher bekannter Reihen findet sich bei PRICE[10].

Will man versuchen, eine Erklärung dieser Abnahme zu geben, so muß man den Einfluß der Methylgruppen sowohl auf das Molekül als auch auf das Ion berücksichtigen. Theoretisch sollte die Ursache für die Abnahme entweder darin zu suchen sein, daß durch Methylsubstitution der Grundzustand instabiler wird oder daß eine Stabilisierung des Ions erfolgt oder daß beides eintritt.

Die Änderung der Energieverhältnisse beim Molekül kann aus Verbrennungs- und Hydrierungswärmen ermittelt werden. PRICE gibt

---

[8] P. E. BOUCHER, Physic. Rev. **19** (1922) 189.

[9] W. C. PRICE und A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **191** (1947) 22.

[10] W. C. PRICE, Chem. Reviews **41** (1947) 257.

e Zusammenstellung der auf diese Weise bestimmten Werte[10]. raus geht hervor, daß im allgemeinen mit einer geringen Stabilirung des Grundzustandes zu rechnen ist. Ausnahmen finden sich in einigen Fällen, wo bei Einführung der ersten Methylgruppe eine onders stabile Konfiguration gelockert wird. Solche Fälle liegen vor m Übergang von Wasser zu Methylalkohol, vom Ammoniak zum hylamin und von Schwefelwasserstoff zu Metylmerkaptan. Hier d der Grundzustand instabiler und infolgedessen ist die Abnahme Ionisationspotentiale besonders groß. Abgesehen von diesen Ausmenfällen wird die Erniedrigung der Ionisationspotentiale lediglich ch die (nahezu um eine Zehnerpotenz größere) Stabilisierung des s verursacht. Die tatsächliche Stabilisierung des Ions ist im allgemeinen etwas größer als die beobachtete Differenz der Ionisierungsrgien, und zwar um den Betrag der durch Verbrennungs- bzw. drierungswärmen bestimmbaren Stabilisierung des Grundzustandes. doch kann bei näherungsweisen Betrachtungen letztere wegen ihrer einheit im allgemeinen vernachlässigt werden.

Die Stabilisierung des Ions sucht Price zunächst mit Hilfe von perkonjugation zu erklären. Doch lassen sich hiermit allein die oft ht erheblichen Energieunterschiede nicht deuten. Als weitere Urhe sieht er die Möglichkeit zur Bildung polarer Strukturen, die zunehmender Anzahl von Methylgruppen begünstigt wird. Eine antitative Behandlung dieser Vorstellung ist natürlich nicht möglich.

rsuch einer quantitativen Berechnung der Stabilisierung der Ionen durch Methylierung

Wir gehen, um zu einer einfachen Deutung der beobachteten Erneinungen zu kommen, von der Vorstellung aus, daß die positive dung des Ions in den Methylgruppen Dipole induziert und daß die echselwirkungsenergie der Ladung mit den Dipolen und der Dipole tereinander im wesentlichen die Stabilisierungsenergie der Ionen rch Methylierung bzw. die Abnahme der Ionisierungsenergie gegenber der der nicht methylierten Verbindung darstellt.

Bei der Diskussion der methylierten Äthylene nehmen wir an, daß e positive Ladung der Ionen in der Mitte der Äthylen-*C*-*C*-Bindung kalisiert sei. Andere Annahmen über die Verteilung der positiven dung, wie etwa die, daß sie zu je e/2 den beiden Äthylen-*C*-Atomen kommt, geben praktisch dieselben Resultate.

Im einfachsten Fall des Propylens sei α die Polarisierbarkeit der bei der Methylierung hinzukommenden CH_2-Gruppe ($\alpha = 1{,}83 \cdot 10^{-24}$ cm³). r sei der Abstand der Ladung vom induzierten Dipol (für r wurde bei einem Valenzwinkel von 120° der Wert $1{,}97 \cdot 10^{-8}$ cm angenommen). Dann wird das Äthylenion durch Methylierung durch Absinken der Energie um

$$\frac{\alpha e^2}{2 r^4} = 0{,}87 \text{ eV}$$

elektrostatisch stabilisiert. Experimentell wird nach HONIG die Stabilisierungsenergie zu 0,78 eV gefunden.

Beim Übergang zu den höher methylierten Äthylenen vervielfacht sich zwar entsprechend die Wechselwirkungsenergie Ladung-Dipol, es kommt aber die labilisierende Wechselwirkung der Dipole untereinander hinzu, so daß schon qualitativ verständlich wird, warum die Abnahme der Ionisierungsenergie beim ersten Methylierungsschritt (vom Äthylen zum Propylen) am größten ist.

Wir brauchen hier die einfachen elektrostatischen Rechnungen nicht darzustellen und begnügen uns mit der Angabe der Resultate.

In Tab. 4 ist in Spalte 1 die gemessene Ionisierungsenergie angegeben. In Spalte 2 stehen die Differenzen gegen Äthylen. Spalte 3 enthält die auf dem angegebenen Wege berechneten Differenzen. Man sieht, daß Spalte 3 im großen und ganzen Spalte 2 entspricht.

Tabelle 4

Substanz	I gemessen	ΔI gemessen	ΔI berechnet unkorrig.	ΔI berechnet korrigiert
Äthylen	10,62			
Propylen	9,84	0,78	0,87	0,75
Dimethyläthylen	9,35	1,27	1,50	1,31
cis-Butylen	9,29	1,33	1,53	1,35
trans-Butylen	9,27	1,35	1,63	1,40
Dimethylpropylen . . .	8,85	1,77	2,05	1,80
Tetramethyläthylen . .	8,45	2,17	2,36	2,10

Der Gang der experimentellen Werte wird selbst dort, wo es sich um kleine Unterschiede, wie beim Dimethyläthylen, cis-Butylen und trans-Butylen handelt, richtig wiedergegeben. Bei Dimethylpropylen und Tetramethyläthylen sind aber die Unterschiede schon so merk-

ch, daß wir alle in Spalte 3 stehenden theoretischen Werte unter erücksichtigung der Stabilisierungsenergien der *Moleküle* (die nach RICE aus Hydrierungs- und Verbrennungswärmen zugänglich sind) orrigiert haben. Die so korrigierten theoretischen Werte sind in palte 4 angegeben.

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, vorzüglich, und man winnt den Eindruck, daß ein einfach elektrostatisch zu erfassender ffekt eine wesentlich größere Rolle spielt als die Erscheinung der yperkonjugation.

Anders als bei den Äthylenderivaten wird man bei den Benzolrivaten die positive Ladung in den entsprechenden Ionen nicht in nem Punkt lokalisiert annehmen dürfen. Die natürlichste Annahme . daß die Ladung gleichmäßig über den Ring verteilt ist. Unter grundelegung eines kreisförmigen linearen Ringes mit dem Rauns $1{,}40 \cdot 10^{-1}$ cm und eines Abstandes von $1{,}50 \cdot 10^{-8}$ cm des jeweigen Dipols von der Ringlinie ergibt sich als ΔI für Toluol (gegen enzol) 0,28 eV, also ein wesentlich kleinerer Wert als für den ersten ethylierungsschritt bei Äthylen ($\Delta I = 0{,}87$ eV). Das stimmt vorglich mit der Erfahrung überein, da nach Tab. 2 der Methylierungsnfluß auf die Ionisierungsenergie bei Benzol auch empirisch wesentlich eringer ist als bei Äthylen.

Tabelle 5

Substanz	I_{gem}	ΔI_{gem}	ΔI_{ber}	I_{ber}
enzol	9,5			
oluol	9,1	0,4	0,28	9,22
-Xylol	8,8	0,7	0,55	8,95
Xylol	8,8	0,7	0,51	8,99
Xylol	8,4	1,1	0,55	8,95
esitylen	8,5	1,0	0,80	8,70
urol.	8,6	0,9	0,94	8,56

Wie Tab. 5 lehrt, stimmen — abgesehen von dem Fall des *p*-Xylols, er völlig aus dem Rahmen fällt, — die berechneten Werte mit den exerimentellen ganz gut überein. Die Unterschiede liegen fast innerhalb er Fehlergrenzen der Messungen, so daß die Ergebnisse für den rohen nsatz als recht befriedigend angesehen werden können.

Die Tatsache, daß — anders als bei den Olefinen — die Einführung der der drei ersten Methylgruppen etwa die gleiche Erniedrigung

des Ionisationspotentials bewirkt, entspricht der sehr kleinen Wechselwirkungsenergie Dipol-Dipol. Diese Größe spielt nur dann eine Rolle, wenn sich die Methylgruppen in ortho-Stellung zueinander befinden. Noch beim *o*-Xylol ist der Effekt so klein, daß er in den Meßergebnissen nicht zum Ausdruck kommen kann. Es wäre aber denkbar, daß genauere Messungen, etwa nach der Methode von HONIG, auch zwischen *o*- und *m*-Xylol Unterschiede zeigen könnten.

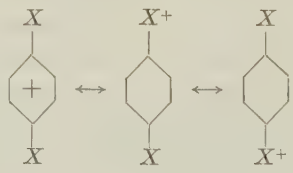
Dagegen lassen die Berechnungen erwarten, daß beim Durol, wo sich zweimal zwei Methylgruppen in ortho-Stellung zueinander befinden, die Wechselwirkung zwischen den Dipolen sich in den Meßergebnissen bemerkbar machen muß; und zwar in dem Sinne, daß beim Übergang von Mesitylen zum Durol die Erniedrigung des Ionisationspotentials geringer sein muß als etwa beim Übergang von *m*-Xylol zum Mesitylen.

Tatsächlich findet beim Übergang von Mesitylen zu Durol sogar eine Zunahme der Ionisierungsenergie statt, die von der Theorie also nicht vollständig wiedergegeben wird. Insgesamt scheint unser Ansatz aber auch zur Beschreibung der bei den methylierten Benzolen beobachteten Erscheinungen recht brauchbar zu sein.

Über die Lokalisierung der positiven Ladung bei den Ionen der Brombenzole und insbesondere bei denen der Aniline läßt sich nur schwer eine völlig plausible Annahme machen, so daß wir darauf verzichten, für diese Stoffklassen Rechnungen mitzuteilen, die den oben geschilderten entsprechen.

Wir stellen lediglich fest, daß auch bei elektrostatischer Behandlung der Aniline mit verschiedenen Annahmen über die Verteilung der positiven Ladung (Ring oder *N*-Atom) der gemessene Wert der Ionisierungsenergie für *p*-Toluidin immer aus dem Rahmen fällt. Bei *p*-Toluidin liegt also eine ähnliche Anomalität vor wie bei der analog strukturierten Verbindung *p*-Xylol.

Es liegt nahe, die beobachtete Anomalität durch eine Mesomeriestabilisierung des Ions nach



zu erklären.

Unsere Untersuchung hat zu dem Ergebnis geführt, daß man mit nem einfachen elektrostatischen Induktionsmodell den Einfluß der ethylierung auf die Ionisationsenergien bei den betrachteten Stoffassen befriedigend darstellen kann, ohne von der Hyperkonjugationseorie wesentlich Gebrauch zu machen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitellung von Apparaten.

Frankfurt am Main, Institut für physikalische Chemie der Universität

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 30—40 (1957)

Studies of Silica Structure Phases, III:
New Data on the System $AlPO_4$

By

ELENA C. SHAFER and RUSTUM ROY

With 3 figures

(Received 4. 11. 56)

Abstract

Re-examination of the thermal stability of the polymorphs of $AlPO_4$ leads to the revised equilibrium temperature for the quartz form—tridymite form inversion of 705 ± 7° C. A *p-t* curve for this transition has been determined up to 1000 atmospheres, and from it the enthalpy of transition is calculated as 262 cals/mole $AlPO_4$. Other invariant points in the system have been checked.

Introduction

The compound $AlPO_4$ has long been known for its extensive similarities to silica, and much has been written about the structures and stability relations between the various polymorphic forms in which this compound appears. Present day information has been summarized by G. TRÖMEL and B. WINKHAUS[1], and by BECK[2]. Based largely on thermal expansion data, supplemented by some X-ray and differential thermal analyses, BECK deduced the following relationships between the polymorphs:

$$\text{Berlinite} \xleftarrow{815 \pm 4^\circ} \text{Trid. form} \xleftarrow{1025 \pm 50^\circ} \text{Crist. form} \xleftarrow{> 1600^\circ} \text{Fused}$$

$$AlPO_4\ \alpha \xleftarrow{586 \pm 2^\circ} \beta\ \alpha \xleftarrow{93 \pm 3^\circ} \beta_1;\ \xleftarrow{130^\circ (?)} \beta_2\ \alpha \xleftarrow{210 \pm 5^\circ} \beta$$

---

[1] G. TRÖMEL and B. WINKHAUS, "Crystal Chemical Relationships Between $AlPO_4$ and SiO_2", J. Soc. Glass Technol. (1955) 34 A.

[2] WARREN R. BECK, "Crystallographic Inversions of the Aluminum Orthophosphate Polymorphs and Their Relation to Those of Silica", J. Amer. Ceram. Soc. **32** (1949) 147—151.

In the course of extensive work on silica-like phases[3, 4] we incidenly obtained some data on $AlPO_4$ which appeared to be at variance h BECK's results. Following this up, some revision of his work was nd to be necessary, much of it was confirmed and some of it improvn precision. In addition, the relevance of the data to the questions arding the forms of silica led to investigations of *p-t* relations in the tem.

Experimental

The usual techniques used in phase equilibrium studies both at ospheric pressure and under high water vapor pressures were used his investigation. It appears unnecessary to describe these here; for ils the reader is referred to various papers from this laboratory others[5, 6].

"Quenching" runs from several hours to several weeks were made the usual platinum-wound furnaces, with calibrated platinumtinum 10% rhodium thermocouples. Temperatures are regulated a Minneapolis Honeywell Pulse Pyrovane Controller. The samples enched in mercury were examined petrographically and by powder ray diffraction patterns on Geiger counter diffractometers. High mperature X-ray patterns were obtained on apparatus designed by KINSTRY[7] for thermal expansion measurements, and having therere, relatively high precision. Temperature distribution and control der ordinary conditions do not vary more than ± 1—2° C. over the atively short time required for the diffractometer patterns.

Hydrothermal work up to 1050° C. and 1000 atmospheres was ne largely in our so-called test-tube bombs. Samples wrapped in tinum are exposed to a certain temperature and water pressure for riods of up to several weeks, "quenched" and examined as before.

---

[3] E. C. SHAFER and RUSTUM ROY, "Studies of Silica Structure Phases I: PO_4, $GaAsO_4$ and $GaSbO_4$", J. Amer. Ceram. Soc. **39** (1956) 330—336.

[4] E. C. SHAFER, M. W. SHAFER and RUSTUM ROY, "Studies of Silica Structre Phases II: Data on $FePO_4$, $FeAsO_4$, $MnPO_4$, BPO_4, $AlVO_4$, and Others", Kristallogr. **107** (1956) 263.

[5] E. S. SHEPHERD, G. A. RANKIN and F. E. WRIGHT, "Binary Systems of mina With Silica, Lime and Magnesia" Amer. J. Sci. 4th Ser. **28** (1909) 3—333.

[6] RUSTUM ROY and E. F. OSBORN, "Some Simple Aids in the Hydrotherl Investigation of Mineral Systems" Econ. Geol. **47** (1952) 717—721.

[7] HERBERT A. MCKINSTRY, Uncompleted Ph. D. Thesis, The Pennsylvania ate University, University Park, Pa.

Besides static methods, fairly precise differential thermal analysis was used to obtain fixed points which correspond to rapid inversions. For this, apparatus similar to that described by KEITH and TUTTLE[8] was used.

Precision in the temperature variable ranges from about 0.1 °C. in precise thermal analyses to about ± 5 °C. in long time static runs. At elevated pressures only the best runs attain an accuracy of ± 5 °C.; generally this varies from ± 5 to ± 10 °C.

Results and Discussion

The existence of tridymite and the quartz-tridymite inversion

Some question has recently been raised about the real existence of a tridymite form in the system SiO_2[9]. Thus, we considered it worthwhile to check on the stability of the tridymite form of $AlPO_4$[10]. There is overwhelming evidence that $AlPO_4$ prepared from various starting materials, containing no added impurities at all, does exist stably in a tridymite form. In the proper temperature range both quartz and cristobalite forms will convert to tridymite, indicating unequivocally that the tridymite is at least more stable than either of these two forms.

The quartz form-tridymite form inversion temperature given by BECK was found to be too high by about 100 °C., the correct temperature being 705 ± 7 °C. The first conficting data were hydrothermal data at pressures up to 15,000 psi, but atmospheric pressure data obtained "dry" also fitted in with the new interpretation. Some of these data are listed in tables 1 and 2. MAJUMDAR and ROY[11] have discussed the fact that *p-t* data on inversions appear in general to be the most reliable method of obtaining enthalpies of transition espe-

---

[8] M. L. KEITH and O. F. TUTTLE, "Significance of Variation in the High-Low Inversion of Quartz" Amer. J. Sci., N. L. Bowen Vol. (1952) 203–280.

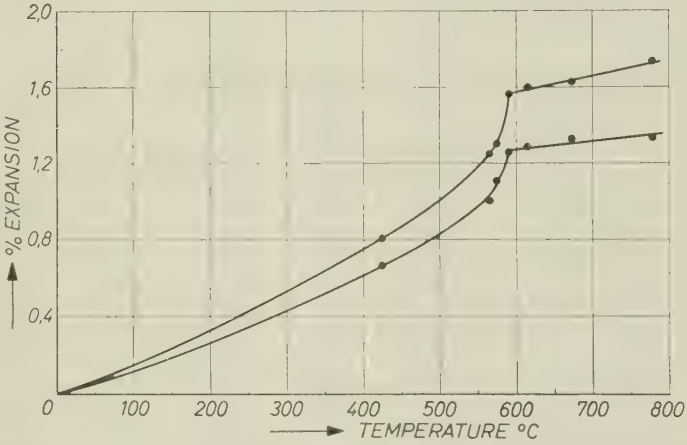
[9] O. W. FLÖRKE, "Strukturanomalien bei Tridymit und Cristobalit" Ber. Dtsch. keram. Ges. **32** (1955) 369–382.

[10] "Tridymite" is here defined only to the extent that its powder pattern corresponds in general to the characteristic pattern given in the ASTM index. Line intensities and asymmetries were not considered in detail to determine possible disordering and variations in polytypism.

[11] A. J. MAJUMDAR and RUSTUM ROY, "Utilization of *p-t* Data in Thermodynamic Calculations" Abstract. Amer. ceram. Soc. Bull. **35** (1956) Program p. 13.

ially for sluggish or "quenchable" transitions. Fairly precise data ere therefore obtained on the influence of pressure on this transition. he p-t curve drawn from these data is shown in fig. 1.

Due to the discrepancy in comparison to earlier results the data ere checked by making a few additional runs mainly to confirm e correctness of the 705° inversion temperature. Three other samples



ig. 1. Thermal expansion of quartz-type $AlPO_4$ determined by X-ray diffraction, essentially analogous to the SiO_2 phase

om quite different sources were so examined and the results are sted in table 3. From the slope $\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta v}$ one obtains a value f $\Delta H_{tr} = 262$ cal./mole. This assumes that $\frac{\partial \Delta H}{\partial P} = 0$, and the compressibilities are equal in the range we are interested in. This is probably ustified for such transitions where Δv is *relatively* small. Δv was etermined from the refractive indices (av. 1.465) of the tridymite orm by assuming a constant molar refraction for the three forms of lPO_4, and using the molar refractivity calculated from the density and efractive indices of the quartz form. This gives a density of 2.36, ompared to 2.30 as reported by GRUNER[12].

The enthalpy of transition 262. cal./mole = 131 cal./mole of $Al \cdot P)O_2$ may be compared with MOSESMAN and PITZER's[13] thermo-

[12] J. W. GRUNER, "Structural Relationships of $AlPO_4$ and $SiSiO_4$" Bull. eol. Soc. America **50** (1945) 1163.

[13] M. A. MOSESMAN and K. S. PITZER, "Thermodynamic Properties of the rystalline Forms of Silica" J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 2348—2356.

chemical value of 126 cal./mole for the SiO_2 (corresponding) phases and the value derived from TUTTLE and ENGLAND's[14] experimental data on the same SiO_2 phases of about 550 cal./mole.

Table 1. *Summary of quenching data* ("Dry") *on* $AlPO_4$

Initial Form $AlPO_4$	Temp. (°C.)	Duration (hrs.)	Final Form $AlPO_4$
From bottle*	500	43	Qtz.**
From bottle	1132	22	Crist.
From bottle	964	187	Trid. + Crist.
Qtz.	1121	94	Crist.
Trid. + Crist.	1121	94	Trid. + Crist.
Crist	1121	94	Crist.
Qtz.	1098	163	Crist.
Trid. + Crist.	1098	163	Trid. + Crist.
Crist.	1098	163	Crist.
Qtz.	1069	189	Crist.
Trid. + Crist.	1069	189	Trid. + Crist.
Crist.	1069	189	Crist.
Qtz.	1056	160	Crist.
Trid. + Crist.	1056	160	v. lt. Trid. + Crist.
Crist.	1056	160	Crist.
Qtz.	1039	115	Trid. + Crist.
Trid. + Crist.	1039	115	Trid. + Crist.
Crist.	1039	115	Trid. + Crist.
Qtz.	820	72	Crist.
Crist. + Trid.	820	72	Trid.
Qtz.	731	168	Qtz. + lt. Trid.
Trid. + Crist.	731	168	Trid.
Crist.	731	168	Trid.
Qtz.	713	214	Qtz. + Trid.
Trid. + Crist.	713	214	Trid.
Crist.	713	214	Trid.
Qtz.	698	234	Qtz. + Trid.
Trid. + Crist.	698	234	Qtz. + Trid.
Crist.	698	234	Qtz. + Trid. + Crist.
Qtz.	680	144	Qtz.
Trid. + Crist.	680	144	Qtz. + Trid.
Crist.	680	144	Qtz.

* "C. P" $AlPO_4$ supplied by Eimer and Amend.

** Abbreviations: Qtz. = Quartz, Crist. = Cristobalite, Trid. = Tridymite, v. = very, lt. = little.

[14] O. F. TUTTLE and J. L. ENGLAND, "Preliminary Report on the System SiO_2–H_2O" Bull. geol. Soc. America **66** (1955) 149–152.

Table 2. *Summary of hydrothermal data on $AlPO_4$*

Initial Form $AlPO_4$	Temp. (°C.)	Pressure (psi)	Duration (hrs.)	Final Form $AlPO_4$
. . . . .	1120	3,000	19	Crist.
d. + Crist.	1120	3,000	19	Crist.
st.	1120	3,000	19	Crist.
z.	1040	3,000	20	Crist. + Trid.
. + Crist.	1040	3,000	20	Crist. + Trid.
st.	1040	3,000	20	Crist. + a lt. Trid.
z.	1025	6,000	22	Trid.
. + Crist.	1025	6,000	22	Trid.
st.	1025	6,000	22	Trid.
z.	955	3,000	91	Crist. + a lt. Trid.
d. + Crist.	955	3,000	91	Crist. + a lt. Trid.
st.	955	3,000	91	Crist. + Trid.
z.	920	3,000	163	Trid. + Crist.
d. + Crist.	920	3,000	163	Trid. + Crist.
st.	920	3,000	163	Trid. + Crist.
z.	910	6,000	95	Trid. + Crist.
d. + Crist.	910	6,000	95	Trid. + Crist.
st.	910	6,000	95	Trid. + Crist.
z.	880	5,000	120	Trid. + Crist.
d. + Crist.	880	5,000	120	Trid. + Crist.
st.	880	5,000	120	Trid. + Crist.
z.	865	5,000	139	Trid. + Crist.
d. + Crist.	865	5,000	139	Trid. + Crist.
st.	865	5,000	139	Trid. + Crist.
z.	853	4,200	216	Trid. + Crist.
d. + Crist.	853	4,200	216	Trid. + Crist.
st.	853	4,200	216	Trid. + Crist.
z.	850	6,000	168	Qtz.
st.	850	6,000	168	Qtz.
z.	845	3,000	143	Qtz. + Crist.
d. + Crist.	845	3,000	143	Trid. + Crist.
st.	845	3,000	143	Trid. + Crist.
tle	830	6,000	225	Qtz.
z.	810	4,000	168	Qtz.
d. + Crist.	810	4,000	168	Qtz.
st.	810	4,000	168	Qtz.
z.	798	2,000	143	Qtz.
d. + Crist.	798	2,000	143	Qtz. + Trid.
st.	798	2,000	143	Trid.
z.	795	3,000	137	Qtz.
d. + Crist.	795	3,000	137	Qtz.
st.	795	3,000	137	Qtz.

Table 2 *(continued)*

Initial Form $AlPO_4$	Temp. (°C.)	Pressure (psi)	Duration (hrs.)	Final Form $AlPO_4$
Qtz.	784	1,600	138	Qtz. + Trid.
Trid. + Crist.	784	1,600	138	Qtz. + Trid.
Crist.	784	1,600	138	Qtz. + Trid.
Qtz.	777	3,000	168	Qtz.
Trid. + Crist.	777	3,000	168	Qtz.
Crist.	777	3,000	168	Qtz.
Qtz.	748	1,400	192	Qtz.
Trid. + Crist.	748	1,400	192	Qtz.
Crist.	748	1,400	192	Qtz.
Qtz.	715	2,000	144	Qtz.
Trid. + Crist.	715	2,000	144	Qtz.
Crist.	715	2,000	144	Qtz.
Qtz.	710	1,400	139	Qtz.
Trid. + Crist.	710	1,400	139	Qtz.
Crist.	710	1,400	139	Qtz.
Qtz.	707	2,500	166	Qtz.
Trid. + Crist.	707	2,500	166	Qtz.
Crist.	707	2,500	166	Qtz.
Qtz.	690	9,000	166	Qtz.
Trid. + Crist.	690	9,000	166	Qtz.
Crist.	690	9,000	166	Qtz.
bottle	596	5,000	92	Qtz.
Crist.	531	10,000	115	Qtz.
bottle	253	5,000	163	Qtz.
Qtz.	253	5,000	163	Qtz.

It is interesting to note that the quartz form inverted first to cristobalite and subsequently to tridymite. FLÖRKE[9] has recently pointed out that tridymite and cristobalite *probably* are related by differences only in the stacking sequence in one dimension, thus making them polytypes. He questions the existence of tridymite as a phase in the system SiO_2, and cites several examples of quartz inverting directly to cristobalite. He claims that the OSTWALD stepwise rule is overextended in cases such as these. However, in the $AlPO_4$ case there is unequivocal proof that the following sequence occurs.

$$\text{Quartz} \xrightarrow[(707-1047)]{T^\circ} \text{Cristobalite} \xrightarrow{T^\circ} \text{Tridymite.}$$

It is certain that under the conditions of experiment (i.e. "c.p." $AlPO_4$ with low alkali content and exposure to Platinum contact) tridymite

is *more stable* than cristobalite; i. e. it is the lower free energy arrangement. Since at the same temperature quartz has a higher free energy than cristobalite, one must conclude that either tridymite or a new

Table 3. *Newer $AlPO_4$ runs*

Hydrothermal

Initial Condition	Temp.	Press.	Duration days	Final Condition
Squier Lab.* Qtz. . .	875	3,000	8	Crist. + Trid.
FISHER Qtz.	875	3,000	8	Crist. + Trid. + lt. Qtz.
HUMMEL** Crist. . .	875	3,000	8	Crist. + Trid.
HUMMEL** Qtz. + lt. Crist.	780	3,000	6	Qtz. + lt. Crist.
Squier Lab.* Qtz. . .	780	3,000	6	Qtz. + lt. Crist.

Dry

Initial Condition	Temp.	Press.	Duration days	Final Condition
Squier Lab.* Qtz. . .	945	—	7	Crist.
HUMMEL** Crist. . .	790	—	7	Qtz. + Crist.
Squier Lab.* Qtz. . .	790	—	7	Crist. + Trid.
Squier Lab.* Crist. .	790	—	7	Crist.
FISHER Qtz.	790	—	7	Crist. + Trid.

* From Signal Corps Engineering Laboratories, Frequency Control Branch.
** From Professor F. A. HUMMEL, Dept. of Ceramic Technology.

form of $AlPO_4$ must be the thermodynamically stable phase between 707° and 1047°C. By analogy with the mechanism of transformation in this case, one can certainly be justified in assuming that, ceteris paribus, the $SiO_{2\,qtz.} \rightarrow SiO_{2\,crist.} \dashrightarrow SiO_{2\,trid.}$ is a normal OSTWALD stepwise mechanism. This consideration does not affect FLÖRKE's argument regarding the impurity question.

Other Reconstructive Transitions

The tridymite to cristobalite inversion is within the temperature limits cited by BECK viz. 1025 ± 50°C.; our determination gave 1047 ± 8°C. In this inversion the question of the applicability of the

phase rule to transitions between phases which are only polytypes can validly be raised. Our experimental evidence appears to support the reality of the transition.

Above 1047 °C. the tridymite (characterized only by its powder diffraction pattern, and hence *unknown* with respect to the extent of disorder, whether a 10 *H* or 20 *H* cell, etc.) will go over to the cristobalite form (again only characterized by the powder pattern). Below 1047 °C cristobalite "inverts" to tridymite, i.e. tridymite grows at the expense of cristobalite. It is quite conceivable that other polytypes have stable existence regions between these two (3 C. and 10 *H or* these 20 *H*), especially since we have not obtained very narrow error limits for this transition temperature.

The melting point of $AlPO_4$ was checked on the "strip" furnace in a manner similar to $GaPO_4$[3]. It was found to be near the limit of the instrument: 1850 $\pm$ 50 ° C.

Other Inversions, and Properties of Phases

It was of considerable interest to find that the quartz $AlPO_4$ showed no heat effect in the differential thermal analysis apparatus at its most sensitive setting. Compared to SiO_2-quartz the heat effect is therefore less than $\frac{1}{50}$ th as strong, i.e. < 0.1 cal./gm. *DTA* cannot be used reliably to find this transition. High temperature X-ray patterns enabled us to locate the α-β quartz-$AlPO_4$ transition at 580 $\pm$ 5 °C., essentially identical with BECK's value: the thermal expansion for two planes (110) and (112) is shown in fig. 2.

In general, similarity to the expansion characteristics of quartz can be noticed. The expansion in the "*c*" axis direction will be considerably less than in the "*a*" axis direction, as it is in quartz. However, a closer examination of the curves reveals an interesting feature. The expansion here is nearly linear to within about 30 ° of the inversion, and after the inversion it has a low but not negative thermal expansion. The net effect is to make the two forms more similar to each other than in the SiO_2 case.

Our temperature of the α-β cristobalite inversion at 215 $\pm$ 2 °C. fits well with BECK's data. The enthalpy of inversion here is of the same general magnitude as in the SiO_2 case.

In the tridymite itself, BECK had suggested inversions at 93 ° and 130 ° (?) C. By thermal analysis a very small effect, nearly within the

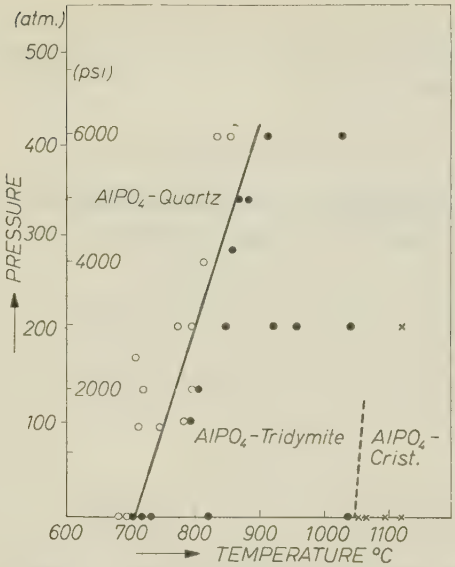


Fig. 2. P-t diagram for the $AlPO_4$ system, determined in the presence of water pressure; the quartz-tridymite boundary has been used to obtain ΔH for the transition (see text)

The slope of the tridymite-cristobalite transition has been delimited though not very precisely. No attempt is made to calculate the enthalpy of transition since only misleading data will be obtained by using room temperature values of the molar volumes. In other cases of the same type of polytypic transition (e.g. Ag_2S) we have found that the p-t curve is nearly parallel to the pressure axis reflecting, we believe, a very small Δv term, while ΔH may be of an average magnitude (few hundred calories/mole)

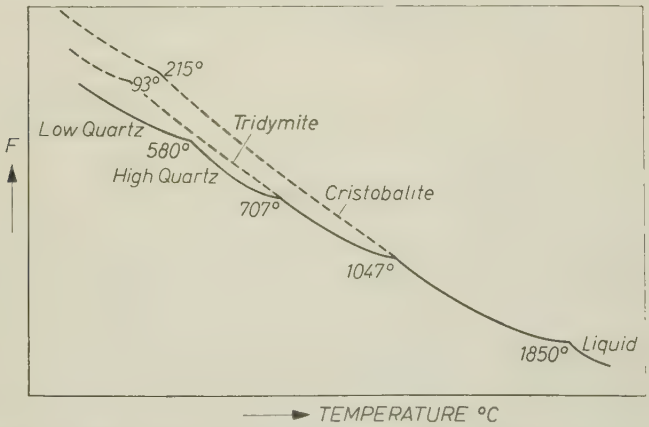


Fig. 3. Schematic free-energy *vs* temperature plot showing stable and metastable equilibria between phases in the system $AlPO_4$

resolution limit of the instrument appeared in the vicinity of 95 °C., but none at all above this. These relationships are summarized in the phase diagram shown in fig. 3.

Acknowledgement

This study in crystal chemistry was sponsored by the Signal Corps Engineering Laboratories, under Contract DA 63 099.

Geochemical Laboratory, College of Mineral Industries, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 41—55 (1957)

Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Azeton-Chloroform

Von

H. Röck und W. Schröder

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. 11. 56)

Benutzte Formelzeichen:

γ_i = Aktivitätskoeffizient der Komponente i,
x_i = Molenbruch der Komponente i,
P = Totaldruck,
P_{0i} = Dampfdruck der Komponente i,
B_i = 2. Virialkoeffizient,
V' = Molvolumen der Mischung,
V'_{0i} = Molvolumen der reinen Komponente i,
$\Delta \bar{S}^E$ = mittlere molare Zusatzentropie beim Mischen,
α = Trennfaktor,
$\alpha_0 = \frac{P_{01}}{P_{02}}$ = Dampfdruckverhältnis,
$\Delta \bar{H}$ = mittlere molare Mischungsenthalpie,
$\Delta \bar{G}^E$ = mittlere molare freie Zusatzenthalpie beim Mischen,
Index 1 ≙ Aceton,
Index 2 ≙ Chloroform,
Index (′) ≙ flüssige Phase,
Index (″) ≙ Dampfphase.

1. Einleitung

In der Theorie der Mischphasen wird das System Azeton-Chloroform häufig angeführt als Beispiel für ein System mit Siedepunktsmaximum. Als Meßwerte der Dampfdrucke und der isothermen Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte werden stets diejenigen von v. Zawidzki aus dem Jahre 1900[1] zitiert. Diese Messungen wurden nur bei einer Temperatur (35,17°C) durchgeführt. Eine Nachprüfung der

[1] v. Zawidzki, Z. physik. Chem. **35** (1900) 129.

Messungen mittels des Herringtonschen Konsistenzkriteriums[2] ergibt, daß sie thermodynamisch nicht ganz konsistent sind. Für thermodynamisch konsistente Messungen muß gelten:

$$J_T = \int_{\xi_1 = 0}^{1} d\Delta\bar{G}^E = RT \int_{\xi_1' = 0}^{1} \left[\ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\right] d\xi'_1 = 0\,. \tag{1}$$

Hierbei ist:

$$\varepsilon_i = \frac{(B_i - \bar{V}'_{0i})\,(P - P_{0i})}{RTP}$$

die sog. Realgaskorrektur. B_i wurde nach dem Ansatz von Redlich[3] berechnet:

$$B_i = 0{,}0867\,\frac{R \cdot T_{Ki}}{P_{Ki}} - 0{,}4278\,\frac{R \cdot T_{Ki}^{2,5}}{P_{Ki} \cdot T^{1,5}}\,. \tag{2}$$

P_K; T_K sind die kritischen Werte des Stoffes i. Mit den v. Zawidzkischen Messungen erhält man durch graphische Integration für das Integral (1): $J_T = -\,3{,}9$ cal/Mol.

Bei kürzlich veröffentlichten Messungen dieses Systems von Briegleb und Mitarb.[4] ergibt sich für das Integral

bei 10 °C: $J_T = +\ \ 8{,}6$ cal/Mol,
bei 20 °C: $J_T = -\ 43$ cal/Mol.

Isobare Messungen wurden von verschiedenen Autoren[5, 6, 7] bei Atmosphärendruck durchgeführt. Es schien daher nötig, Mischungen dieses Stoffpaares in einem ausgedehnteren Temperaturgebiet auf ihre thermodynamischen Eigenschaften zu untersuchen.

Vor Besprechung der Messungen sollen die Kriterien für thermodynamische Konsistenz kurz betrachtet werden.

2. Ableitung der Konsistenzkriterien für isotherme und isobare Messungen

Für binäre Systeme ist $\Delta\bar{G}^E$ eine Funktion der drei Variablen ξ_1', P und T:

$$d\,(\Delta\bar{G}^E) = \frac{\partial\,\Delta\bar{G}^E}{\partial\,\xi_1'}\,d\xi_1' + \frac{\partial\,\Delta\bar{G}^E}{\partial\,T}\,dT + \frac{\partial\,\Delta\bar{G}^E}{\partial\,P}\,dP\,. \tag{3}$$

---

[2] E. F. G. Herington, Nature [London] **160** (1947) 610.
[3] O. Redlich und J. N. S. Kwong, Chem. Reviews **44** (1949) 505.
[4] G. Briegleb und H. Scholze, Mh. Chem. **85** (1954) 731.
[5] H. Lang, Z. physik. Chem. **196** (1950/51) 278.
[6] J. A. Tallmadge und L. N. Canjar, Ind. Engng. Chem. **46** (1954) 1279.
[7] D. F. Othmer u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. **43** (1951) 961.

Bei isothermen Messungen ist $dT = 0$, bei isobaren $dP = 0$, so daß in diesen Sonderfällen $\Delta \overline{G}^E$ nur noch eine Funktion zweier Veränderlicher ist. Wenn man für den isothermen Fall das Integral

$$\int_{\xi_1'=0}^{\xi_1'=1} d\,\Delta \overline{G}^E = J \tag{4}$$

bildet, so muß man längs der Totaldruckkurve $P = f(\xi_1')$ integrieren. Dagegen wird im isobaren Fall längs der Siedelinie $T = \varphi(\xi_1')$ integriert. In beiden Fällen sind also Linienintegrale auszuführen, wobei man sich $\Delta \overline{G}^E$ als Fläche über der ξ_1', P-Ebene (isotherm) oder über der ξ_1', T-Ebene (isobar) vorzustellen hat.

Mit Hilfe der bekannten Beziehungen aus der Mischphasenthermodynamik

$$\frac{\partial \Delta \overline{G}^E}{\partial \xi_1'} = RT \cdot \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = RT \left(\ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} + \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \right) \tag{5}$$

$$\frac{\partial \Delta \overline{G}^E}{\partial T} = -\Delta \overline{S}^E \tag{6}$$

$$\frac{\partial \Delta \overline{G}^E}{\partial P} = \Delta \overline{V}' = \overline{V}' - (\xi_1' \cdot \overline{V}_{01}' + \xi_2' \overline{V}_{02}') \tag{7}$$

$$\frac{\xi_1''}{1-\xi_1''} = \alpha \frac{\xi_1'}{1-\xi_1'}\,;\ \alpha = \alpha_0 \cdot \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} \tag{8}$$

$$\gamma_i = \frac{\xi_i'' \cdot P}{\xi_i' \cdot P_{0i}} \cdot e^{\varepsilon_i} \tag{9}$$

erhält man für die beiden Fälle:

a) Isotherm

$$\int_0^1 \left\{ RT \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + \Delta \overline{V}' \frac{dP}{d\xi_1'} \right\} d\xi_1' = J_T\,, \tag{10}$$

wobei $\frac{dP}{d\xi_1'}$ zu ermitteln ist aus der Kurve des Totaldrucks $P = f(\xi_1')$. Es ist fast immer gerechtfertigt, den zweiten Summanden des Integranden zu vernachlässigen; sicherheitshalber empfiehlt es sich aber, der Wert von

$$i_T = \int_0^1 \Delta \overline{V}' \frac{dP}{d\xi_1'} d\xi_1'$$

abzuschätzen. Für Azeton-Chloroform bei 40° C resultiert

$$i_T \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ cal/Mol.}$$

Die vereinfachte, näherungsweise gültige Formel für J_T lautet

$$J_T = RT \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} d\xi_1' = RT \int_0^1 \left(\ln \frac{\alpha}{\alpha_0} + \varepsilon_1 - \varepsilon_2\right) d\xi_1' . \tag{1a}$$

b) Isobar

$$J_P = \int_0^1 \left\{RT \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + \Delta \overline{S}^E \frac{dT}{d\xi_1'}\right\} d\xi_1' , \tag{1b}$$

wobei $\frac{dT}{d\xi_1'}$ aus der Siedelinie $T = \varphi(\xi_1')$ zu berechnen ist. Der zweite Summand des Integranden darf hier nicht vernachlässigt werden

$$i_P = \int_0^1 \Delta \overline{S}^E \frac{dT}{d\xi_1'} d\xi_1' .$$

Wegen der Definition von $\Delta \overline{G}^E$ muß für das Integral J gelten (unabhängig vom Integrationsweg):

$$J = 0 .$$

Die Bedingung für die Konsistenz isothermer Messungen lautet also $J_T = O$ und für isobare Messungen $J_P = O$. Diese Konsistenzkriterien wurden bereits von Herington[2] und Coulson und Herington[8] in anderer Weise abgeleitet; sie sind notwendig, aber nicht hinreichend.

In Tab. 1 sind einige Werte für J_T und J_P zusammengestellt, die bei der Prüfung von Meßwerten aus der Literatur erhalten wurden. Der Beitrag K der Realgaskorrektur

$$K = RT \int_0^1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\, d\xi_1'$$

wird gesondert angegeben. Die Berechnung der Integrale erfolgte teils rechnerisch, teils graphisch. Die Verfasser halten es für empfehlenswert, bei der Angabe von Messungen von Verdampfungsgleichgewichten stets die Werte für J_T bzw. J_P anzugeben. Dann kann man sofort die Güte dieser Messungen abschätzen. Die Grenzen für gute Messungen sind etwa

$$J = \pm 10 \text{ cal/Mol}$$

je nach dem Maximalwert von $\Delta \overline{G}^E$; evtl. gibt man noch den Quotienten $\frac{J}{\Delta \overline{G}^E_{\text{Max}}}$ an, der $\leqq 0{,}10$ sein sollte. Sehr gute Messungen sollten Werte

[8] E. A. Coulson und E. F. G. Herington: Trans. Faraday Soc. 44 (1948) 629.

Tabelle 1

System	T bzw. P	J_T cal/Mol	J_P cal/Mol	K cal/Mol	i_P cal/Mol
	35 °C	— 3,3	—	+ 4,6	—
$CHCl_3/C_2H_5OH$ [9]	45 °C	— 4,9	—	+ 5,2	—
	55 °C	— 8,6	—	+ 6,4	—
$C_6H_6/n-C_7H_{16}$ [10]	80 °C	— 33,7	—	+ 11,8	—
C_2H_5OH/Toluol [11]	35 °C	— 0,8	—	+ 6,3	—
C_6H_6/Anilin [12]	70 °C	— 81	—	—	—
C_6H_6/C_6H_5Br [12]	70 °C	— 139	—	—	—
$C_6H_6/n-C_7H_{16}$ [13]	760 Torr	—	— 10,8	+ 12,3	— 1,8

$J \leqq \pm 3$ cal/Mol liefern, wobei aber schon die Ungenauigkeit der Realgaskorrektur eine entscheidende Rolle spielt. Zur Prüfung isobarer Messungen muß $\Delta \overline{S}_E$ bekannt sein, zu deren Kenntnis man nur durch isotherme Messungen gelangt. Dieser Sachverhalt beleuchtet die Wichtigkeit isothermer Messungen auch für den technischen Sektor. Die Integrale werden am besten graphisch ermittelt, wobei man die Lage der Meßpunkte von vornherein gleichmäßig über den Konzentrationsbereich verteilt, um die Kurven genügend genau zeichnen zu können.

3. Die Meßergebnisse und ihre thermodynamische Konsistenz

Die Substanzen waren p. a.-Präparate der Firma Riedel de Haën. Sie wurden vor Benutzung in einer Hochleistungskolonne mit etwa 100 theoretischen Böden rektifiziert, das Azeton wurde vorher einige Tage mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach dieser Behandlung hatten die Stoffe folgende Eigenschaften:

Tabelle 2

	n_D^{20} (1)	n_D^{20} (2)	F_P (2)
Eigene Werte	1,3588	1,4461	— 63,4 °C
Lang [5]	1,3590	1,4461	
Timmermans [14]	1,3591	1,4455	— 63,5 °C

[9] G. Scatchard und C. L. Raymond; J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1278, 1281.

[10] J. Brown und A. H. Ewald, Austral. J. sci. Res. A **4** (1951) 198.

[11] C. B. Kretschmer und R. Wiebe, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 1793.

[12] A. R. Martin und B. Collie, J. chem. Soc. [London] **1932**, 2658.

[13] L. Sieg, Fiat Rep. (1947) 1095 bzw. CJT **22** (1950) 322.

[14] J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds (1950) (in der Tabelle sind die neuesten Werte angegeben).

Das Infrarotspektrum des Azetons zeigte, daß sein Wassergehalt unter 0,3‰ lag, gegenüber 5‰ vor der Destillation. Zur Analyse wurde die Wasserbande bei 2,8 μ bei wechselnden definierten Wasserzusätzen verfolgt.

Tabelle 3. *Dampfdrucke*

ϑ[°C]	P_1[Torr]	P_2[Torr]
15	146,2	126,6
20	183,9	158,1
25	229,7	196,7
30	284,0	242,0
35	347,7	296,5
40	423,5	360,6
45	513,7	436,8
50	613,2	520,4
55	730,7	618,7
60		732,3

Die Messungen wurden in einer von H. Röck und L. Sieg[15] beschriebenen Umlaufapparatur isotherm durchgeführt. Die gewünschte Temperatur wurde durch Variation des Druckes eingestellt und mittels eines Manostaten[16] konstant gehalten. Zur besseren Auswertbarkeit wurde bei den Molenbrüchen

$$\xi_1' = \frac{n}{10}\,;\; n = 1,2 \ldots\ldots 9$$

gemessen. Die flüssige Phase und der mit ihr im Gleichgewicht stehende total kondensierte Dampf wurden refraktometrisch analysiert. Diese Methode ist bei unserem System und Verwendung eines Abbe-Refraktometers genügend genau. Da sich die Brechungsindizes der reinen Stoffe um 873 Einheiten in der 4. Dezimale unterscheiden, kann der Molenbruch ξ_i auf die 3. Dezimale genau bestimmt werden. Die Ablesegenauigkeit bei der Druckmessung betrug bei Verwendung eines Kathetometers $\pm$ 0,1 Torr. Für ε_i ergeben sich, je nach Ansatz für B_i, Werte, die bis zu 50% von einander abweichen. Infolge des kleinen Absolutwertes von ε_i hat im allgemeinen die Unsicherheit in ε_i nur einen relativ schwachen Einfluß auf γ_i. Jedoch ist dadurch die Genauigkeit der Angabe von Aktivitätskoeffizienten auf etwa $\pm$ 1% begrenzt. Daher empfiehlt sich eine experimentelle Bestimmung der

[15] H. Röck und L. Sieg, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 355.

[16] H. Brandt und H. Röck; Chem.-Ing.-Techn. **25** (1953) 511.

. Aus den Molenbrüchen, dem eingestellten Totaldruck und den kannten Dampfdrucken der reinen Komponenten erhält man den korrigierten Aktivitätskoeffizienten nach

$$\gamma_i^* = \frac{\xi_i'' \cdot P}{\xi_i' \cdot P_{0i}} \tag{9b}$$

d den korrigierten Aktivitätskoeffizienten γ:

$$\ln \gamma_i = \ln \left\{ \frac{\xi_i'' \cdot P}{\xi_i' \cdot P_{0i}} \right\} + \varepsilon_i \,. \tag{9a}$$

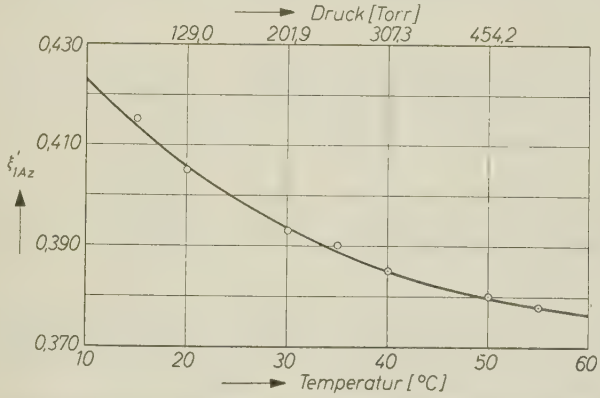
Von diesen Werten ausgehend lassen sich alle übrigen thermo-ynamischen Funktionen berechnen.

In den Tab. 4a bis 4g sind unsere Meßwerte, die korrigierten Akti-itätskoeffizienten γ und die nach:

$$\Delta \overline{G}^E = RT\,(\xi_1' \cdot \ln \gamma_1 + \xi_2' \cdot \ln \gamma_2) \tag{11}$$

rechneten zusätzlichen molaren freien Enthalpien der Mischungen sammengestellt.

In der Abb. 1 ist die Zusammensetzung des Azeotrops als Funktion er Temperatur bzw. des Druckes dargestellt.



bb. 1. Verschiebung der Konzentration des Azeotrops bei Änderung des Druckes bzw. der Temperatur

Jede isotherme Meßreihe wurde nach (1) auf ihre thermodynamische onsistenz geprüft. Trägt man, wie Abb. 2 zeigt, auf der Abszisse den olenbruch und auf der Ordinate $\ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*}$ auf, so erhält man bei Azeton-hloroform Kurven des gezeigten Typs. Die Auftragung ohne Berück-ichtigung der Realgaskorrektur ist hier gerechtfertigt; denn die Diffe-enz $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ ist bei allen Konzentrationen praktisch konstant. Die uswertung von $RT \int_0^1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\, d\xi_1' = K$ ist daher sehr einfach.

Tabelle 4a. *15° C*

ξ_1'	0,105	0,214	0,301	0,405	0,507	0,595	0,686	0,797	0,892
ξ_1''	0,050	0,141	0,247	0,410	0,573	0,693	0,803	0,896	0,952
P [Torr]	116,9	108,1	103,5	101,0	103,3	108,5	116,8	127,0	136,6
$-\ln \gamma_1$	0,9642	0,7176	0,5435	0,3555	0,2220	0,1446	0,0646	0,0225	0,0025
$-\ln \gamma_2$	0,0191	0,0682	0,1251	0,2331	0,3471	0,4288	0,5485	0,6656	0,7352
$-\Delta \overline{G}^E$ [cal/Mol]	67,7	118,6	143,7	161,8	162,4	148,7	123,9	87,6	46,7

Tabelle 4b. *20° C*

ξ_1'	0,105	0,214	0,302	0,405	0,507	0,595	0,685	0,797	0,893
ξ_1''	0,053	0,141	0,252	0,410	0,569	0,687	0,796	0,893	0,952
P [Torr]	147,8	137,4	131,2	129,0	131,7	138,3	147,8	160,5	171,8
$-\ln \gamma_1$	0,9007	0,7069	0,5150	0,3399	0,2151	0,1387	0,0665	0,0217	0,0042
$-\ln \gamma_2$	0,0101	0,0510	0,1162	0,2105	0,3171	0,3906	0,5013	0,6256	0,7205
$-\Delta \overline{G}^E$ [cal/Mol]	60,3	111,5	137,8	153,1	154,5	140,2	118,5	84,0	47,1

Tabelle 4c. *30° C*

ξ_1'	0,105	0,197	0,299	0,400	0,503	0,591	0,697	0,801	0,899
ξ_1''	0,056	0,136	0,255	0,409	0,567	0,689	0,806	0,889	0,953
P [Torr]	228,1	215,3	205,4	202,1	207,3	216,8	232,0	249,0	266,9
$-\ln \gamma_1$	0,8453	0,6421	0,4802	0,3103	0,1923	0,1143	0,0539	0,0254	0,0030
$-\ln \gamma_2$	0,0049	0,0431	0,1016	0,1945	0,2931	0,3812	0,4892	0,5581	0,6727
$-\Delta \overline{G}^E$ [cal/Mol]	56,1	97,0	129,3	145,0	146,0	134,6	111,9	77,1	42,5

Tabelle 4d. *35° C*

ξ_1'	0,104	0,200	0,301	0,401	0,503	0,591	0,695	0,801	0,897
ξ_1''	0,060	0,142	0,260	0,411	0,566	0,685	0,801	0,889	0,951
P [Torr]	280,5	264,7	254,9	250,5	257,4	268,5	285,5	306,8	328,1
$-\ln \gamma_1$	0,7705	0,6154	0,4549	0,2978	0,1823	0,1084	0,0529	0,0186	0,0008
$-\ln \gamma_2$	0,0062	0,0415	0,0918	0,1840	0,2780	0,3577	0,4639	0,5524	0,6402
$-\Delta \overline{G}^E$ [cal/Mol]	52,5	95,7	123,1	140,5	140,7	128,8	109,1	76,4	39,9

Tabelle 4e. *40° C*

ξ_1'	0,104	0,199	0,299	0,401	0,503	0,591	0,695	0,801	0,899
ξ_1''	0,061	0,145	0,263	0,411	0,563	0,683	0,800	0,883	0,951
P	340,7	324,4	312,3	307,8	315,6	329,3	349,7	374,8	398,6
$-\ln \gamma_1$	0,7438	0,5777	0,4285	0,2887	0,1774	0,1039	0,0476	0,0229	0,0029
$-\ln \gamma_2$	0,0042	0,0345	0,0918	0,1741	0,2687	0,3430	0,4530	0,4915	0,6295
$-\Delta \overline{G}^E$ [cal/Mol]	50,5	88,7	119,7	136,9	138,6	125,5	106,5	72,3	41,2

Tabelle 4f. *50° C*

ξ_1'	0,104	0,198	0,298	0,401	0,502	0,591	0,695	0,797	0,895
ξ_1''	0,066	0,153	0,269	0,414	0,562	0,676	0,793	0,879	0,946
P	495,9	473,1	459,4	454,5	465,1	484,0	512,2	545,7	578,5
$-\ln \gamma_1$	0,6671	0,5127	0,3872	0,2615	0,1578	0,0975	0,0418	0,0155	0,0019
$-\ln \gamma_2$	0,0061	0,0391	0,0814	0,1549	0,2389	0,3043	0,4048	0,4735	0,5523
$-\Delta \overline{G}^E$ [cal/Mol]	48,0	85,3	110,7	126,8	127,2	116,9	97,9	69,6	38,3

Tabelle 4g. *55° C*

ξ_1'	0,100	0,199	0,300	0,405	0,500	0,589	0,689	0,798	0,895
ξ_1''	0,067	0,156	0,272	0,419	0,555	0,668	0,779	0,887	0,944
P	590,8	565,6	553,1	546,0	557,8	577,7	610,6	655,5	689,9
$-\ln \gamma_1$	0,6157	0,4925	0,3649	0,2502	0,1605	0,1044	0,0526	0,0152	0,0024
$-\ln \gamma_2$	0,0084	0,0357	0,0728	0,1455	0,2174	0,2791	0,3535	0,4431	0,5274
$-\Delta \overline{G}^E$ [cal/Mol]	45,1	82,5	104,5	122,5	123,2	114,8	95,3	66,2	37,5

Die Werte des Integrals nach (1) für verschiedene Temperaturen sind in Tab. 5 zusammengestellt. Sie liegen im allgemeinen innerhalb der Genauigkeit der Meß- und Auswertungsmethode genügend nahe bei null; die etwas größeren Werte bei 15 °C und 20 °C

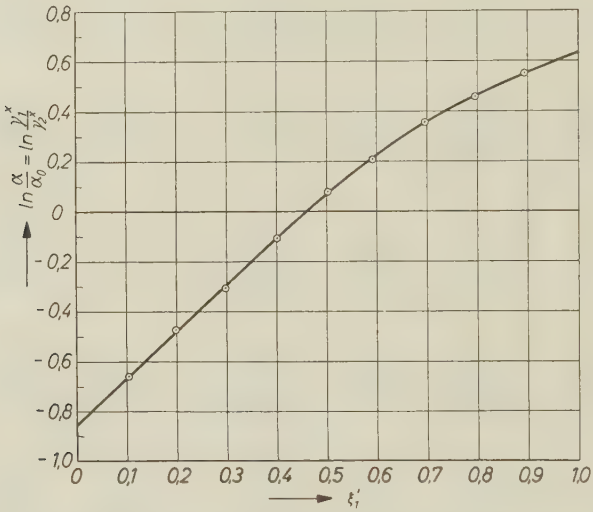


Abb. 2. $\ln \frac{\alpha}{\alpha_0} = \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*}$ als Funktion des Molenbruches ξ_1'. 50 °C-Isotherme zur graphischen Integration von Gl. (1)

erklären sich durch nicht vollständige Gleichgewichtseinstellung, da bei diesen Temperaturen infolge des niedrigen Druckes häufig Siedeverzüge auftraten.

Tabelle 5

ϑ [°C]	J_T [cal/Mol]	$RT \int \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} d\xi_1$ [cal/Mol]	K [cal/Mol]
15	— 2,5	— 3,0	+ 0,5
20	— 6,0	— 6,8	+ 0,8
30	— 0,6	— 1,7	+ 1,1
35	+ 0,1	— 1,2	+ 1,3
40	— 1,1	— 2,7	+ 1,6
45	— 1,2	— 3,1	+ 1,9
50	+ 1,0	— 1,2	+ 2,2
55	— 1,5	— 4,1	+ 2,6

Die $\Delta \overline{G}^E$-Werte lassen sich, wie im folgenden beschrieben wird, it den gemessenen Mischungswärmen[17] unseres Systems vergleichen, daß sich auf diese Weise die Zuverlässigkeit unserer Werte nachprü-n läßt.

a) Aus den berechneten $\Delta \overline{G}^E$-Werten und deren Temperatur-hängigkeit, welche unmittelbar $-\Delta \overline{S}^E$ liefert, wurden nach:

$$\Delta \overline{H} = \Delta \overline{G}^E + T \cdot \Delta \overline{S}^E \tag{12}$$

e Mischungswärmen bei einer Vergleichstemperatur (40 °C) für alle $\xi_1' = \frac{n}{10}$ einzeln ermittelt (Tab. 6, Spalte 5). Zum Vergleich wurden

Tabelle 6

ξ_1'	$\Delta \overline{H}^{25°}$ interpoliert	$\int_{25}^{40} \Delta C_p^E \, dT$	$\Delta \overline{H}$ [cal/Mol] (40°) Gemessen (interpoliert)	berechnet aus $\Delta \overline{G}^E$	Abweichung in %
0,1	166	10	156	125	25
0,2	319	17	302	254	20
0,3	424	20	404	369	10
0,4	469	20	449	415	8
0,5	469	19	443	427	4
0,6	412	16	396	383	4
0,7	327	13	314	300	5
0,8	226	9	217	204	6
0,9	112	5	107	96	11

ie ΔH-Messungen von Hirobe[17] mit Hilfe der bekannten Cp-Werte on Chloroform-Azeton-Mischungen[18] auf 40 ° C umgerechnet, gra-hisch gegen ξ_1' aufgetragen und $\Delta \overline{H}^{40°}$ bei $\xi_1' = \frac{n}{10}$ interpoliert Tab. 6, Spalte 4). Ein Vergleich der erhaltenen Wertepaare zeigt, daß ie aus $\Delta \overline{G}^E$ berechneten $\Delta \overline{H}$ im gesamten Mischungsgebiet niedriger nd als die von Hirobe gemessenen. Im mittleren Konzentrations-ereich ist die Übereinstimmung im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr ut; die ungenaueren Werte der Randbereiche differieren stärker. Die Abweichungen betragen im Mittel 11 %.) Die Maxima der Misch-ngswärmen liegen um $\Delta \xi_1' = 0{,}02$ auseinander.

[17] Hirobe, J. Sci. Imp. Univ. of Tokyo, 1 (1925—29) 155.

[18] L. A. K. Staveley, W. I. Tupman und K. R. Hart, Trans. Faraday Soc. 1955) 323.

b) Wählt man zur Darstellung der Funktion $\Delta \overline{G}^E$ den Ansatz:

$$\Delta \overline{G}^E = B \cdot \xi_1' \cdot \xi_2' \cdot f(\xi_1'), \tag{13}$$

so läßt die Funktion $f(\xi_1')$ die besonderen Merkmale eines Systems erkennen. Zur graphischen Darstellung von $f(\xi_1')$ wird $\frac{\Delta \overline{G}^E}{B \cdot \xi_1' \cdot \xi_2'}$ als Ordinate gegen ξ_1' aufgetragen (Abb. 3). Hierbei wird für alle Meß-

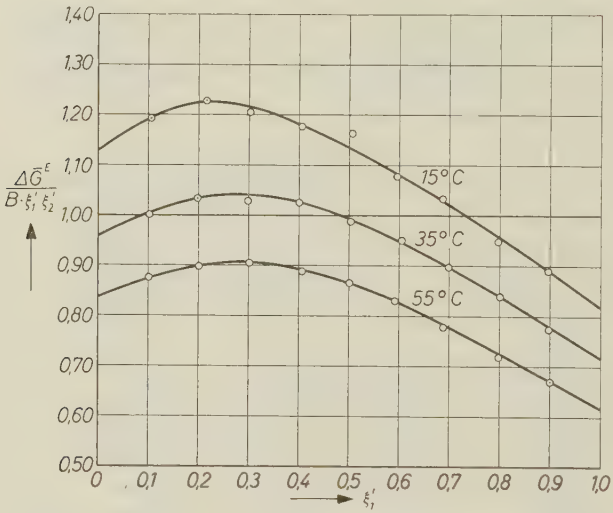


Abb. 3. $\frac{\Delta \overline{G}^E}{B \cdot \xi_1' \cdot \xi_2'} = f(\xi_1')$. Isothermen bei 15°, 35°, 55° C

temperaturen $B = \text{const} = 4\, \Delta \overline{G}^E_{\text{Max}}$ (35°) gesetzt, damit die Meßpunkte in der Nähe von $f(\xi_1') = 1$ liegen. Die Ausgleichskurven wurden nach der im Institut üblichen Methode bestimmt[19]. Die $f(\xi_1')$-Kurven sind parabelähnlich, mit steigender Temperatur werden sie im wesentlichen parallel zur Ordinate in negativer Richtung verschoben (Abb. 3). In der folgenden Tabelle sind die Koeffizienten der Entwicklung:

$$f(\xi_1') = a_0 + a_1 x + a_2 x^2, \tag{14}$$

wobei: $x = 2\,\xi_1' - 1$, zusammengestellt. Die Approximation der v. Zawidzkischen Messungen ergibt für a_0 und a_2 Werte, die sich den unsrigen gut anpassen, a_1 dagegen weicht stark ab.

[19] W. Jost und H. Röck; Chem. Engng. Sci. **3** (1954) 17.

Tabelle 7. $B = 571{,}2$ *cal/Mol*

ϑ [° C]	a_0	a_1	a_2
15	1,134	— 0,2352	— 0,1428
20	1,080	— 0,2179	— 0,1382
30	1,028	— 0,1822	— 0,1535
35	0,990	— 0,1730	— 0,1523
40	0,957	— 0,1625	— 0,1598
50	0,893	— 0,1622	— 0,1261
55	0,859	— 0,1564	— 0,1331
35,17[1]	0,988	— 0,1940	— 0,1538

Die Koeffizienten a_ν sind durch die Beziehung

$$\frac{\partial \frac{a_\nu}{T}}{\partial T} = -\frac{\lambda_\nu}{T^2} \tag{15}$$

it der Reihenentwicklung für $\Delta \overline{H}$ verknüpft. Hierbei sind die λ_ν die Koeffizienten der Reihenentwicklung für

$$\frac{\Delta \overline{H}}{B \cdot \xi_1' \cdot \xi_2'} = f_H(\xi_1'), \tag{16}$$

orin für Vergleichszwecke gesetzt wird: $B = 571{,}2$ cal/Mol. Auf diese Weise lassen sich die aus Konzentrations- und Dampfdruckmessungen ber $\Delta \overline{G}^E$ berechneten a_ν vergleichen mit den direkt aus Meßwerten rrechneten λ_ν. Die zur Approximation benötigten $\Delta \overline{H}$ (40°) bei $_1' = \frac{n}{10}$, $n = 1, 2 \ldots . 9$ wurden wie oben erhalten.

Die graphische Darstellung von $\Delta \overline{H}$ (40°) in der Form (16) ergibt ine Kurve, die derjenigen für $\Delta \overline{G}^E$ analog ist. Zur Approximation enügt ebenfalls eine Potenzreihe bis zum quadratischen Glied (Approximation der Hirobeschen $\Delta \overline{H}$-Werte):

$$f_H(\xi_1') = \lambda_0 + \lambda_i x + \lambda_2 \cdot x^2 . \tag{17}$$

Für die Koeffizienten wurden erhalten:

Tabelle 8. $B = 571{,}2$ *cal/Mol*

ν	λ_ν
0	3,0974
1	- 0,8986
2	— 0,5988

Diese Werte dienten zur Berechnung der rechten Seite von Gl. (15).

Wendet man Gl. (15) auf ein endliches Temperaturintervall um die Vergleichstemperatur 40 °C an, so erhält man aus

$$\frac{\Delta\left(\frac{a_\nu}{T}\right)}{\Delta T}$$

Werte für die linke Seite der Gl. (15).

In Tab. 9 werden die so berechneten Werte gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der Koeffizienten nullter Ordnung ist sehr gut (mittlerer Konzentrationsbereich); die der anderen Koeffizienten ist mäßig (Randgebiete).

Tabelle 9

ν	$-\frac{\lambda_\nu}{T^2}$ nach Hirobe	$\frac{\Delta}{\Delta T}\left(\frac{a_\nu}{T}\right)$ unsere Werte
0	$-3{,}16 \cdot 10^{-5}$	$-3{,}20 \cdot 10^{-5}$
1	$+0{,}916$ „	$+0{,}715$ „
2	$+0{,}611$ „	$+0{,}702$ „

Durch Messung der Mischungswärmen gelang es, die Diskrepanzen zwischen $\Delta \overline{H}_{gemessen}$ und $\Delta \overline{H}_{berechnet}$ zu beseitigen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt: die Meßwerte[20] liegen praktisch auf der Aus-

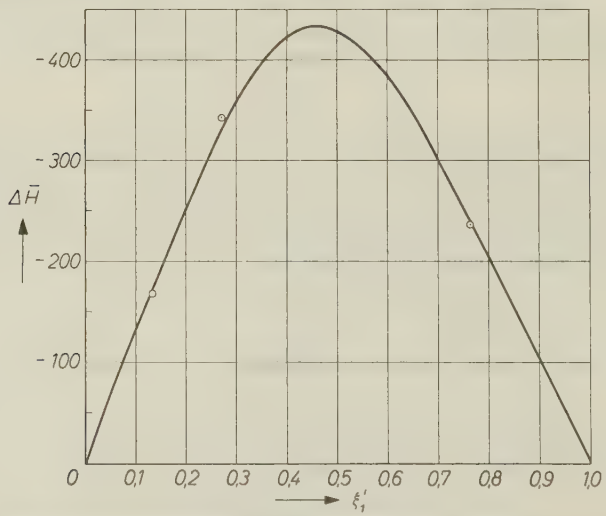


Abb. 4. Ausgleichskurve durch die berechneten $\Delta \overline{H}$ bei 40 °C. ○ = Meßpunkte[20]

[20] U. Onken, unveröffentlicht.

gleichskurve durch die aus $\Delta \bar{G}^E$ berechneten $\Delta \bar{H}$. Über diese Messungen soll demnächst berichtet werden[20]. Bisher können wir noch nicht mit Sicherheit angeben, weshalb die HIROBEschen Messungen sowohl von den aus $\Delta \bar{G}^E$ berechneten $\Delta \bar{H}$-Werten als auch von unseren direkten Messungen[20] systematisch abweichen.

Die thermodynamischen Funktionen in Tab. 4 können also als unverlässig betrachtet werden.

Herrn Prof. Dr. W. JOST danken wir für Anregungen und fördernes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 56—64 (1957)

Die Oberflächenspannung aräometrischer Prüfungsflüssigkeiten im Temperaturbereich von 15 °C bis 25 °C

Von

W. Hoffmann, H. Schoeneck und W. Wanninger

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. 11. 56)

1. Einleitung

Die aräometrische Dichtebestimmung von Flüssigkeiten wird durch die am Aräometerstengel angreifenden Kapillarkräfte wesentlich beeinflußt. Diese bewirken, daß sich an der Stelle, wo der Stengel die Flüssigkeitsoberfläche durchstößt, ein Wulst ausbildet. Die Masse dieses sich über das allgemeine Niveau erhebenden Flüssigkeitswulstes, der von dem Aräometer getragen werden muß, ist der Oberflächenspannung der Flüssigkeit proportional. Das Aräometer sinkt daher in verschiedene Flüssigkeiten der gleichen Dichte umso tiefer ein, je größer die Oberflächenspannung ist. Wenn diese Tatsache nicht beachtet wird, sind Fehlbestimmungen in der Größenordnung von 0,1 % der Dichte, d. h. eines Vielfachen der Eichfehlergrenze, möglich. In gewissen Fällen darf in der Aräometrie auch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung nicht vernachlässigt werden. Für genaue Messungen mit dem Aräometer ist also die Kenntnis der Oberflächenspannung sowohl der Flüssigkeit, deren Dichte bestimmt werden soll, als auch der Flüssigkeit, für die das Gerät justiert oder geprüft ist, unerläßlich.

Als verhältnismäßig gut definierte Normalflüssigkeiten, die bei der Prüfung und Justierung von Aräometern häufig benutzt werden, dienen Äthylalkohol-Wasser-Gemische mit Alkoholgehalten von mindestens 33 % und Mischungen von 80 %igem Äthylalkohol mit etwa 95 %iger Schwefelsäure, sogenannte Sulfosprite.

Die Neubestimmung der Oberflächenspannung dieser Gemische im Temperaturbereich von 15 °C bis 25 °C war erforderlich, da die Genauigkeitsanforderungen an aräometrische Messungen in den letzten Jahrzehnten wesentlich gestiegen sind und die bisher verwendeten Werte nicht genügend gesichert erschienen. Bei weniger gut definierten Prüfungsflüssigkeiten (Mineralölen) wird es, sofern höchste Genauigkeit verlangt wird, auch weiterhin notwendig sein, die Oberflächenspannung von Fall zu Fall zu bestimmen.

2. Meßverfahren

Für die Bestimmung der Oberflächenspannung sind zwei Varianten der Abreißmethode gewählt worden, die Bügelmethode und die Zylindermethode, die weitgehend unabhängig vom Randwinkel sind. In beiden Fällen wird die Oberflächenspannung aus dem Maximalwert der kapillaren Zugkraft berechnet. Diese wird durch Wägung in dem Augenblick ermittelt, in dem sich ein in die Flüssigkeit gesenkter Abreißkörper dadurch, daß man ihn hebt oder die Flüssigkeit senkt, von der Flüssigkeit trennt (abreißt).

Bei der Bügelmethode[1] bestehen die Abreißkörper aus Meßdrahtbügeln mit Meßdrähten verschiedener Länge. Die Auswertung der Messungen erfolgte nach der Formel

$$\gamma = \frac{g \cdot \Delta m}{2\,l}\left(1 + \frac{2r}{l}\right) - r\,g\left(1 + \frac{3r}{l}\right)\sqrt{\frac{\Delta m}{l}\,\varrho + r^2\,g\,\varrho\left(1 + \frac{\pi}{4}\right)}\,. \qquad (1\,\mathrm{a})$$

Dabei bedeuten:

γ = Oberflächenspannung in [dyn/cm],
g = Erdbeschleunigung in [cm/s^2],
Δm = Differenz der Massen des Bügels mit Wulst und ohne Wulst in [g],
l = Länge des Meßdrahtes in [cm],
r = Radius des Meßdrahtes in [cm],
ϱ = Dichte der Flüssigkeit in [g/cm^3].

Messungen mit zwei Bügeln der Längen l_1 und l_2 ergaben die Näherungswerte γ_1 und γ_2. Mit diesen Werten gelang es, nach der Formel

$$\gamma = \gamma_2 + (\gamma_2 - \gamma_1)\frac{l_1}{l_2 - l_1} \qquad (1\,\mathrm{b})$$

[1] P. Lenard, L. v. Dallwitz-Wegener und E. Zachmann, Ann. Physik (4) 74 (1924) 381; H. Moser, Ann. Physik (4) 82 (1927) 993; B. Hartmann, Ann. Physik (6) 4 (1949) 359.

den Einfluß der Rahmendrähte zu eliminieren. Die Meßdrähte bestehen aus Platin mit 20% Iridium-Gehalt. Bei der Herstellung der Bügel wurde auf möglichst vollkommene geometrische Form besonderer Wert gelegt.

Die ersten Versuche zur Bestimmung der Oberflächenspannung, und zwar von Alkohol, durch Wägung eines Hohlzylinders hat wohl Wilhelmy[2] gemacht, allerdings nicht nach dem Abreißverfahren. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde als Abreißkörper ein Hohlzylinder aus Platin mit einem Durchmesser von rund 6 cm und einer Wandstärke von 0,018 cm benutzt. Zur Auswertung diente die in der früheren Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, wo die Zylindermethode schon vor vielen Jahren benutzt worden ist, von Hartmann entwickelte Näherungsformel

$$\gamma = \frac{g \cdot m}{u}\left[1 + 3{,}82947\,\frac{b}{u} - \frac{b}{\sqrt{\frac{2m}{u\varrho}}} + \frac{1}{4}\left(\frac{b}{\sqrt{\frac{2m}{u\varrho}}}\right)^2\right]. \qquad (2)$$

Darin bedeuten:

γ = Oberflächenspannung in [dyn/cm],
g = Erdbeschleunigung in [cm/s^2],
m = maximale Wulstmasse in [g],
u = Summe von innerem und äußerem Zylinderumfang in [cm],
b = Wandstärke des Zylinders in [cm],
ϱ = Flüssigkeitsdichte in [g/cm^3].

Mit den Dimensionen des benutzten Zylinders liefert Gl. (2) Werte der Oberflächenspannung, die etwa 0,2 bis 0,3% höher liegen, als sie sich aus einer von Verschaffelt[3] angegebenen Beziehung ergeben.

Bei den Zylindermessungen sowohl als auch bei den Bügelmessungen waren die Durchmesser der Versuchsgefäße so groß, daß eine Beeinflussung durch die Gefäßränder ausgeschlossen war. Die Flüssigkeitsoberfläche wurde kurz vor jeder Messung durch Überfließenlassen oder Rühren erneuert. Thermostaten sorgten dafür, daß die Temperatur der Flüssigkeit auf 0,02 °C konstant war und sich um nicht mehr als 0,1 °C von der Temperatur der darüber befindlichen Luft unterschied.

Die Streuung der nach jeder der beiden Methoden gewonnenen Einzelwerte von γ liegt im allgemeinen bei etwa $\pm$ 0,1%. Die Un-

[2] L. Wilhelmy, Ann. Physik **119** (1863) 177.

[3] I. E. Verschaffelt, Wis- en natuurkund. Tijdschr. **2** (1925) 182, (Gl. 17). siehe auch Sci. Pap. U. S. Bur. Stand. **21** (1926) 563, (Gl. 18).

sicherheit des nach beiden Methoden bestimmten Absolutwerts der Oberflächenspannung beträgt etwa $\pm 0{,}3\%$. Die Unsicherheit des Temperaturkoeffizienten $(d\gamma/dt)$ ist höchstens $\pm 10\%$. Unter dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung wird dabei hier der Differenzenquotient $\gamma_{t_1} - \gamma_{t_2}/t_1 - t_2$, die Änderung der Oberflächenspannung je Grad Temperaturänderung, verstanden. Es gilt also:

$$\gamma_{t_1} = \gamma_{t_2} + (t_1 - t_2) \cdot \frac{d\gamma}{dt} . \tag{3}$$

3. Ergebnisse

a) Äthylalkohol-Wasser-Gemische

Für Äthylalkohol, Wasser und das binäre System Äthylalkohol-Wasser liegen in der älteren und neueren Literatur zahlreiche, nach verschiedenen Methoden durchgeführte Beobachtungen der Oberflächenspannung und ihrer Temperaturkoeffizienten vor. Die Übereinstimmung untereinander und mit den bisher in der Aräometrie in Deutschland gebräuchlichen Werten nach DOMKE[4] ist teilweise recht schlecht.

Abb. 1 zeigt für die bei Prozentalkoholometern meist übliche Bezugstemperatur von 15 °C die Abhängigkeit der Oberflächenspannung und ihres Temperaturkoeffizienten vom Massen- (auch Gewichts-) Prozentgehalt und von der Dichte, außerdem die Werte von DOMKE[4] und die Werte nach BIRCUMSHAW[5]. Die letzteren sind nach den für 25 °C gültigen Angaben in International Critical Tables mit den hier gemessenen Temperaturkoeffizienten auf 15 °C umgerechnet worden. Die Temperaturkoeffizienten sind negativ, die Werte der Oberflächenspannung werden also mit zunehmender Temperatur kleiner. Tab. 1 enthält die für den Gebrauch in der Aräometrie bestimmten ausgeglichenen Werte von γ und von $-d\gamma/dt$ als Funktion des Prozentgehaltes und der Dichte. Da neben den Prozentalkoholometern mit der vorwiegend gebräuchlichen Bezugstemperatur 15 °C Dichtearäometer für Alkohol mit der Bezugstemperatur 20 °C zunehmend an Bedeutung gewinnen, sind in Tab. 1 neben den Werten der Oberflächenspannung bei 15 °C und dem Temperaturkoeffizienten auch die Dichten und Oberflächenspannungen bei 20 °C angeführt. Die Messungen sind an

[4] J. DOMKE, Wiss. Abh. Norm. Eich. Komm., Heft 3 (1902).
[5] L. L. BIRCUMSHAW, J. chem. Soc. [London] 121 (1922) 887.

Mischungen von absolutem Äthylalkohol, zur Analyse, und doppelt destilliertem Wasser durchgeführt worden.

Das Ergebnis für die Oberflächenspannung von Wasser stimmt mit demjenigen von Moser[1] innerhalb 0,1% überein. Für Äthylalkohol und seine wäßrigen Lösungen im Bereich von 100% bis etwa 30%

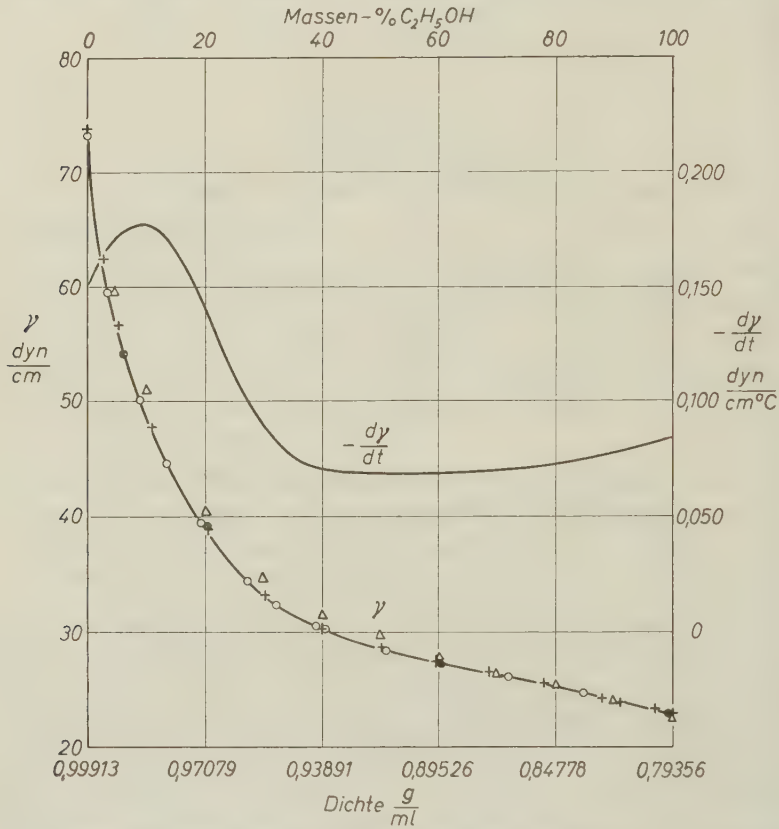


Abb. 1. Oberflächenspannung und Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung von Äthylalkohol-Wasser. Werte nach Bircumshaw: +, Domke: △, Bügelmethode (diese Arbeit): ○, Zylindermethode (diese Arbeit): ●

Alkohol betragen die Differenzen gegenüber den aus International Critical Tables zu entnehmenden Werten von Bircumshaw[5] maximal 0,2%; in den wasserreicheren Gemischen betragen sie bis zu 1%. Die Werte von Domke[4] liegen bei kleinen Alkoholgehalten bis zu 5% höher.

Massen-prozente C_2H_5OH	15° C ϱ [g/ml]	15° C γ [dyn/cm]	20° C ϱ [g/ml]	20° C γ [dyn/cm]	$-d\gamma/dt$ [dyn/cm°C]
0	0,99913	73,35	0,99823	72,59	0,151
1	0,99725	67,95	0,99637	67,17	0,156
2	0,99543	63,88	0,99456	63,08	0,160
3	0,99367	60,96	0,99280	60,14	0,164
4	0,99197	58,68	0,99111	57,84	0,168
5	0,99033	56,60	0,98947	55,74	0,172
6	0,98877	54,72	0,98788	53,85	0,174
7	0,98726	53,04	0,98634	52,16	0,176
8	0,98581	51,50	0,98484	50,61	0,177
9	0,98442	50,10	0,98339	49,21	0,177
10	0,98307	48,79	0,98197	47,90	0,177
11	0,98176	47,57	0,98059	46,69	0,176
12	0,98049	46,46	0,97924	45,58	0,175
13	0,97924	45,40	0,97792	44,53	0,173
14	0,97802	44,37	0,97662	43,52	0,170
15	0,97683	43,41	0,97533	42,57	0,167
16	0,97563	42,50	0,97403	41,68	0,163
17	0,97443	41,62	0,97273	40,82	0,159
18	0,97323	40,77	0,97143	39,99	0,155
19	0,97202	39,93	0,97011	39,18	0,149
20	0,97079	39,13	0,96877	38,41	0,143
21	0,96955	38,40	0,96741	37,71	0,137
22	0,96828	37,70	0,96602	37,05	0,130
23	0,96698	37,02	0,96462	36,40	0,124
24	0,96566	36,40	0,96318	35,80	0,119

Massen-prozente C_2H_5OH	[illegible] ϱ [g/ml]	[illegible] γ [dyn/cm]	[illegible] ϱ [g/ml]	[illegible] γ [dyn/cm]	$-d\gamma/dt$ [dyn/cm°C]
25	0,96429	35,80	0,96171	35,23	0,113
26	0,96289	35,20	0,96020	34,66	0,108
27	0,96144	34,68	0,95865	34,16	0,103
28	0,95996	34,19	0,95707	33,69	0,099
29	0,95843	33,72	0,95545	33,24	0,095
30	0,95686	33,30	0,95381	32,84	0,091
32	0,95360	32,50	0,95039	32,08	0,084
34	0,95016	31,81	0,94681	31,41	0,079
36	0,94655	31,23	0,94308	30,85	0,075
38	0,94281	30,72	0,93923	30,35	0,073
40	0,93891	30,24	0,93523	29,88	0,071
45	0,92866	29,30	0,92484	28,95	0,070
50	0,91785	28,55	0,91393	28,20	0,069
55	0,90667	27,92	0,90265	27,57	0,069
60	0,89526	27,34	0,89115	26,99	0,069
65	0,88366	26,81	0,87946	26,46	0,070
70	0,87189	26,30	0,86762	25,95	0,070
75	0,85995	25,76	0,85562	25,40	0,071
80	0,84778	25,21	0,84339	24,84	0,073
85	0,83531	24,69	0,83091	24,31	0,075
90	0,82232	24,11	0,81795	23,72	0,078
95	0,80852	23,52	0,80424	23,11	0,081
100	0,79356	22,84	0,78939	22,41	0,085

b) Äthylalkohol-Wasser-Schwefelsäure-Gemische

Literaturangaben über die Oberflächenspannung von Sulfosprit existieren nur von Domke[4]. Daneben liegen einige unveröffentlichte Ergebnisse von Beobachtungen vor, die Bein und später Hartmann in der ehemaligen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durchgeführt haben. Sie sind durch Messung der Steighöhen in Kapillarröhren oder am sogenannten Kapillarplattenapparat und nach der Abreißmethode gewonnen. Die Differenzen zwischen den einzelnen Werten betragen bis zu einigen Prozent.

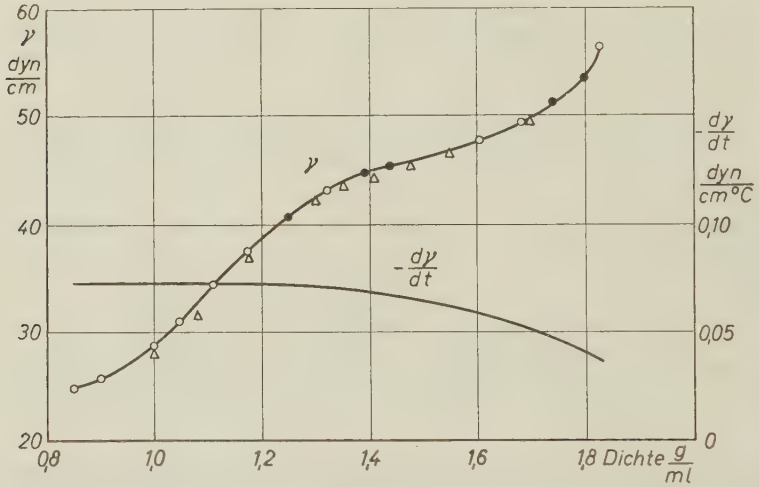


Abb. 2. Oberflächenspannung und Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung von Sulfosprit. Werte nach Domke: △, Bügelmethode (diese Arbeit): ○, Zylindermethode (diese Arbeit): ●

Änderungen der chemischen Zusammensetzung des Sulfosprits führen vor allem in den ersten Tagen nach seiner Herstellung zu geringfügigen Änderungen seiner Oberflächenspannung. Nach einigen Monaten wird ein konstanter Zustand erreicht. Hierfür gelten die in Abb. 2 und Tab. 2 angegebenen Werte. Die Abweichungen der Domkeschen Ergebnisse mögen mit darauf zurückzuführen sein, daß dieser seine Messungen an Sulfosprit zu bald nach der Herstellung durchgeführt hat. Eigene Kontrollmessungen haben ergeben, daß die Oberflächenspannung von Sulfosprit einige Tage nach der Herstellung etwa die von Domke mitgeteilte Größe hat.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Sulfosprits bei 20 °C von der Dichte nach DOMKE und nach den jetzt durchgeführten Messungen. Außerdem ist der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung bei 20 °C in Abhängigkeit von der Dichte wiedergegeben. Tab. 2 enthält für den Gebrauch in der Aräometrie bestimmte, graphisch ausgeglichene Werte für die Oberflächenspannung von Sulfosprit und deren Temperaturkoeffizienten. Die Meßergebnisse sind an Mischungen gewonnen worden, die aus etwa 95 %igem Alkohol der Bundesmonopolverwaltung, destilliertem Wasser und konzentrierter Schwefelsäure, wasserklar, p. a. hergestellt worden waren.

Tabelle 2. *Oberflächenspannung und Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung von Sulfosprit*

$\varrho_{20°C}$ [g/ml]	$\gamma_{20°C}$ [dyn/cm]	$-d\gamma/dt$ [dyn/cm °C]	$\varrho_{20°C}$ [g/ml]	$\gamma_{20°C}$ [dyn/cm]	$-d\gamma/dt$ [dyn/cm °C]
0,85	24,96	0,073	1,40	44,84	0,068
0,90	25,95	0,073	1,45	45,60	0,066
0,95	27,30	0,073	1,50	46,25	0,064
1,00	29,03	0,073	1,55	46,92	0,061
1,05	31,06	0,073	1,60	47,70	0,058
1,10	33,50	0,073	1,65	48,65	0,055
1,15	36,20	0,073	1,70	49,88	0,050
1,20	38,71	0,072	1,75	51,48	0,046
1,25	40,80	0,072	1,80	53,55	0,040
1,30	42,53	0,071	1,83	56,16	0,037
1,35	43,83	0,070			

In einer weiteren Arbeit soll über die Ergebnisse von Untersuchungen an einer Reihe anderer für die Aräometrie wichtiger Flüssigkeiten wie Schwefelsäure-Wasser-Gemische, Zuckerlösungen usw. berichtet werden.

Es wird dankbar darauf hingewiesen, daß die vorliegenden Untersuchungen — soweit sie im Institut Berlin erfolgten — durch Mittel des ERP-Sondervermögens finanziert wurden.

4. Zusammenfassung

Nach zwei Abreißmethoden (Bügel- und Zylindermethode) wurde die Oberflächenspannung γ von Äthylalkohol-Wasser-Mischungen und von Sulfosprit (Mischungen aus konzentrierter Schwefelsäure und 80%igem Äthylalkohol) für den Bereich von 15 °C bis 25 °C mit einer Unsicherheit von $\pm$ 0,3% neu bestimmt. Gegenüber früheren Werten ergaben sich Abweichungen bis zu 5%.

Aus den erhaltenen Ergebnissen für γ und $d\gamma/dt$ wurden Tafeln für den praktischen Gebrauch in der Aräometrie zusammengestellt.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 65—77 (1957)

Zur Photochemie der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle

Von

H. L. Schläfer

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 14. 11. 56)

Das photochemische Verhalten der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle wird im Zusammenhang mit den Absorptionsspektren diskutiert. Es wird versucht, auf der Grundlage der elektrostatischen Theorie der Lichtabsorption der Komplexionen zu einer Deutung der photochemischen Eigenschaften zu gelangen. Als typisches Beispiel wird die Lichtempfindlichkeit von Chrom-III-Komplexverbindungen im langwelligen Spektralbereich ($\lambda > 400$ mμ) behandelt.

Man kennt zahlreiche Komplexverbindungen der Übergangsmetalle, die bei Lichteinstrahlung photochemische Umwandlungen erfahren. Dem präparativ arbeitenden Chemiker ist z. B. die große Lichtempfindlichkeit einer Reihe von Chrom-III-Komplexen bekannt, die teilweise bereits mit langwelligem Licht Photolyse zeigen.

In der Mehrzahl der Fälle findet man photochemische Umwandlungen bei Komplexverbindungen, wenn man Licht etwa der Wellenlängen verwendet, die den kurzwelligen, intensiven Absorptionsbanden der betreffenden Komplexionen entsprechen. Diese intensiven Banden liegen im allgemeinen im Spektralgebiet unterhalb von ca. 400 mμ und besitzen die Intensität erlaubter Übergänge ($\log \varepsilon \sim 3$—4). Es sind Elektronenaffinitätsbanden (electron transfer bands), die ihren Ursprung Elektronenübergängen zwischen Zentralion und Liganden verdanken[1, 2, 3].

[1] E. Rabinowitsch, Rev. mod. Physics **14** (1942) 112.
[2] L. E. Orgel, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 8 (1954) 422.
[3] H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 222, 264.

Die photochemischen Primärprozesse bei Einstrahlung in diesen Banden sind

1. $[Me^{z+} L_n] \xrightarrow{h\nu} (\leftarrow\cdots) [Me^{(z-1)+} \{L^+\} L_{n-1}]$ (Elektronenübergang Ligand — Zentralion)

2. $[Me^{z+} L_n] (\leftarrow \xrightarrow{h\nu}) [Me^{(z-1)+} \{L^-\} L_{n-1}]$, (Elektronenübergang Zentralion — Ligand)

wenn Me das Zentralion, L die Liganden (hier als neutrale Liganden aufgefaßt), z die Ladungszahl des Zentralions und n die Koordinationszahl bedeuten.

Ob und in welchem Umfang dann sekundäre Prozesse, die zu einem Zerfall bzw. einer Umwandlung des Komplexions führen können, stattfinden, hängt davon ab, in welchem Maß die Rückreaktion ($\leftarrow\cdots$) gegenüber eventuellen Folgereaktionen des angeregten Komplexions bevorzugt ist. So findet man z. B. bei Aquokomplexen u. U. eine Sauerstoffentwicklung (bei Primärprozeß 1) oder eine Wasserstoffentwicklung (bei Primärprozeß 2) infolge von sekundären Reaktionen[4, 5]. Bei Oxalatokomplexen, wie z. B. $K_3[Co\,ox_3]$ oder $K_3[Fe\,ox_3]$, beobachtet man einen Zerfall unter CO_2-Entwicklung[6, 7], beim $[Co(NH_3)_5N_3]^{2+}$ eine photolytische Zersetzung unter NH_3-Abspaltung und N_2-Entwicklung[8]. Welche Wellenlängen des Lichtes im speziellen Fall eine photochemische Umwandlung bewirken, hängt von der spektralen Lage der betreffenden Elektronenaffinitätsbanden ab. Bei den Aquokomplexen benötigt man kurzwelliges UV[4, 5], bei den Azidopentammin-Kobalt-III-Salzen, bei denen der Anstieg der dem innerkomplexen N_3^- zukommenden Bande bereits bei ca. 25000 cm^{-1} beginnt, kommt man an die Grenze zum sichtbaren Spektralgebiet. Linhard[8] hat darauf hingewiesen, daß die Jodo-, Nitro- und Azidoverbindungen im allgemeinen besonders lichtempfindlich sind, da die intensiven Ligandenbanden hier sehr langwellig liegen.

Neben solchen Komplexverbindungen, bei denen die Photolyse mit den kurzwelligen, intensiven Elektronenaffinitätsbanden (Li-

---

[4] R. H. Potteril, O. J. Walker und J. Weiss, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **156** (1936) 561.

[5] J. Weiss und A. D. Porett, Nature **139** (1937) 1019.

[6] J. Vranek, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **23** (1917) 336.

[7] A. J. Allmand und W. W. Webb, J. chem. Soc. [London] (1929) 1518.

[8] M. Linhard und H. Flygare, Z. anorg. allg. Chemie **262** (1950) 328; vgl. auch M. Linhard und M. Weigel, ebenda **266**, **267** (1951) 43, 113, 121; **263** (1950) 245.

gandenbanden) zusammenhängt, gibt es — wenn auch weniger häufig — andere, bei denen eine photochemische Umwandlung bereits bei Einstrahlung in den langwelligen schwachen Banden des Zentralions beobachtet wird. Besonders ausgeprägt ist dies bei einer großen Zahl von Komplexverbindungen des III-wertigen Chroms, z. B. bei $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ und $[Cr\ en_3]^{3+}$. Wir wollen zunächst die hier vorliegenden Verhältnisse diskutieren.

Nach der elektrostatischen Komplextheorie[9, 10, 11, 12] kann man die langwelligen, schwachen Banden der Komplexionen der Übergangsmetalle ($\log \varepsilon \sim 0{,}5 - 2$) in erster Näherung als Übergänge im Termsystem des Zentralions, das sich im elektrischen Feld der Liganden befindet, verstehen.

Die Absorptionsspektren von Chrom-III-Komplexen oktaedrischer Symmetrie zeigen im allgemeinen zwei schwache langwellige Banden I und II ($\log \varepsilon \sim 1{,}1 - 2{,}0$), sowie einen sehr schwachen Begleiter III im Roten ($\log \varepsilon - 0{,}3$ bis $- 0{,}7$), der eine äußerst geringe Halbwertsbreite besitzt, wie man sie sonst nur bei den scharfen Banden der seltenen Erden beobachtet. Meist zeigt diese spitze Bande III Doppelstruktur. Je nach der Symmetrie des Komplexions beobachtet man gegebenenfalls eine Aufspaltung dieser Banden[13, 14]. Die Banden I und II sind bei allen Chrom-III-Komplexen vorhanden, die spitze schwache Bande III findet man nur in den Fällen, in denen I nicht so langwellig liegt, daß sie überdeckt wird. Beim Tris-äthylendiamin-Chrom-III-Komplexion zeigt sie eine Doppelstruktur (*a* und *b*), beim Trioxalatokomplex dagegen, bei dem Bande I langwelliger liegt, ist nur eine Bande III (*a*) zu sehen (Abb. 1 u. 2). Die spitze Bande III liegt bei verschiedenen Chrom-III-Komplexionen in wäßriger Lösung (vgl. Tab. 1) bei ca. 650—695 mμ. In kristallisierten Chrom-III-Verbindungen, wie z. B. im Alaun oder im Rubin, beobachtet man sie als linienhafte Absorption. Dieses sogenannte Chrom-Dublett war

---

[9] H. Hartmann, Theorie der chem. Bindung, Springer 1954, S. 226ff.

[10] Zusammenfassende Darstellung H. Hartmann und H. L. Schläfer, Z. angew. allg. Chemie **66** (1954) 768 (dort weitere Literaturangaben).

[11] J. Bjerrum, C. J. Ballhausen und Chr. Klixbüll Jørgensen, Studies on Absorption Spectra I—X Mitteilg. 1954 und 1955. Acta chem. scand. und Dan. Mat. Fys. Medd.

[12] J. Tanabe und S. Sugano, J. phys. Soc. (Japan) **9** (1954) 753, 766.

[13] H. Hartmann und H. H. Kruse, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 9.

[14] M. Linhard und M. Weigel, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 20.

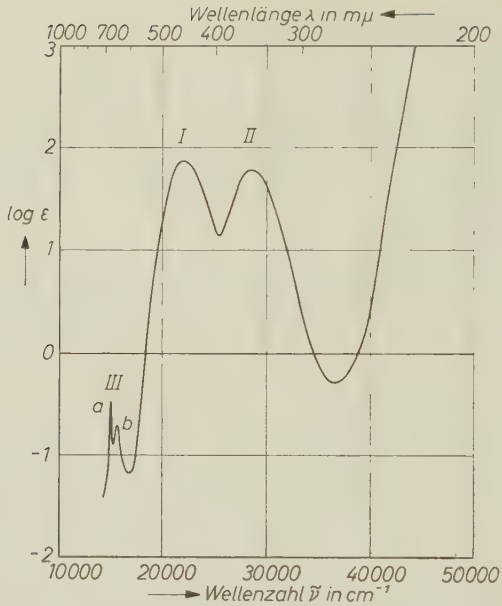


Abb. 1. $[Cr\ en_3]\ (ClO_4)_3$ in saurer Lösung
c: 0,1—0,001 mol/Ltr

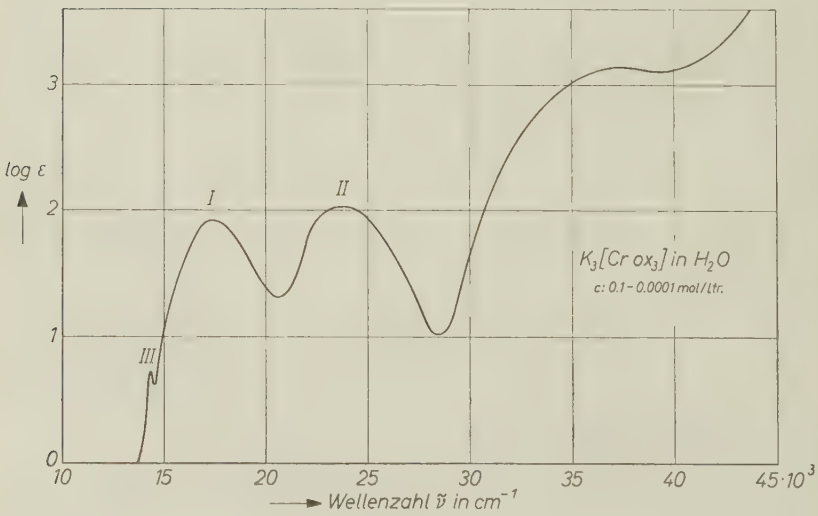


Abb. 2

Tabelle 1. *Zusammenstellung einiger Chrom-III-spektren*

Verbindung	Symmetrie	Lage (in mμ u. cm⁻¹) sowie Intensität (in log ε) der Bandenmaxima				
		Interkombinations-Banden bzw. Linien			Normale Banden I	Normale Banden II
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ krist. (— 180 °C)[15, 16]	O_h	671,2 14900	662,2 15100			
$[Cr(H_2O)_6](NO_3)_3$ wäßr. Lsg[17].	O_h	~ 668 ~ 14970			574 17420 (1,12)	406 24630 (1,20)
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ krist. (14 °K)[18]	O_h	669,7 14932	673,0 14858	476,2 21000		
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3 \cdot H_2O$ krist. (— 180 °C)[16]	O_h	657,8 15200	649,3 15400			
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ wäßr. Lsg.[19, 20]	O_h	~ 654 ~ 15300			21500 (1,62)	28500 (1,57)
$[Cr\,en_3]Br_3$ krist. (— 180 °C)[16]	D_3	671,1 14900	645,1 15500			
$[Cr\,en_3]Cl_3$ wäßr. Lsg.[18, 21]	D_3	665 15100 (— 0,48)	640 15600 (— 0,70)		458 21800 (1,86)	350 28600 (1,78)
$[Cr\,en_3](ClO_4)_3$ wäßr. Lsg.[17, 19, 21]	D_3	665 15100 (— 0,47)	640 15600 (— 0,68)		457 21880 (1,84)	351 28490 (1,74)
$K_3[Cr\,ox_3]$ wäßr. Lsg.[17]	D_3	697,5 14340 (0,73)			570 17540 (1,94)	418 23920 (2,04)
$K_3(Cr\,mal_3]$ wäßr. Lsg.[17]	D_3	692 14450 (0,52)			571 17510 (1,81)	418 23920 (1,71)
cis-$[Cr\,en_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$ wäßr. Lsg[21].	C_2	665 15100 (— 0,30)	645 15500 (— 0,46)	635 15700 (—0,40)	485 20600 (1,83)	366 27300 (1,64)
Rubin-Kristall[22]		693,39 14421	691,99 14451			

← Chrom-Dublett →

(Das ~-Zeichen bedeutet, daß in diesem Fall die Interkombinationsbande nur an einer schwachen Ausbuchtung am Rotabfall der Bande I zu erkennen ist.)

wiederholt der Gegenstand eingehender Untersuchungen[15–26]. Man findet es nach den Untersuchungen von Schnetzler[26] bei allen kristallisierten *Cr*-III-Salzen. Seine Lage variiert zwischen 7200 und 6400 Å. (13900—15650 cm^{-1}) je nach der betreffenden Verbindung.

Die quantenmechanische Behandlung eines Cr^{3+}-Ions im Felde von sechs oktaedrisch angeordneten Dipol- bzw. Ionen-Liganden liefert das in Abb. 3 angegebene Termschema. Dabei ist die volle Konfigurationswechselwirkung zwischen den Spaltprodukten der Quartett-Terme einerseits und der Dublett-Terme andererseits, die aus der Konfiguration $3d^3$ hervorgehen (^4F, ^4P sowie ^2P, ^2D, ^2D, ^2F, ^2G und ^2H), berücksichtigt. In Abb. 3 sind nur die energetisch tiefliegenden Terme, die für die langwelligen Absorptionsbanden verantwortlich sind, gezeichnet. Finkelstein und van Vleck[27] konnten zeigen, daß man beim $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$-Komplexion im kristallisierten Chromalaun die richtige Lage des Chrom-Dubletts bei 14900 cm^{-1} bekommt, wenn man als Kristallfeldparameter einen *Dq*-Wert[28] von 1820 cm^{-1} verwendet. Von Tanabe und Sugano[12] wurden entsprechende Rechnungen durchgeführt und ein *Dq*-Wert von 1720 cm^{-1} benutzt. Die Übergänge im Termsystem eines oktaedrischen Komplexions $[Cr^{III}A_6]$, die den beobachteten Banden I, II und III zugeordnet werden können, sind in Abb. 3 durch Pfeile angedeutet. Auf der rechten Seite von

---

[15] H. Sauer, Ann. Physik **87** (1928) 197.

[16] G. Joos und K. Schnetzler, Z. physik. Chem., B **20** (1933) 1.

[17] Dissertation A. Bürger, Frankfurt (Main) 1953.

[18] F. H. Spedding und G. C. Nutting, J. chem. Physics **2** (1943) 421; ebenda **3** (1935) 369.

[19] M. Linhard, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50** (1944) 224.

[20] Eigene Messung.

[21] Diplomarbeit O. Kling, Frankfurt (Main) 1955; siehe auch H. L. Schläfer und O. Kling, Z. anorg. allg. Chemie **287** (1956) 296.

[22] O. Deutschbein, G. Joos und J. Teltow, Naturwissenschaften **30** (1942) 228, 314.

[23] H. K. Paetzold, Ann. Physik **37** (1940) 470.

[24] H. Lehmann, Ann. Physik **19** (1934) 99.

[25] A. Arsenjewa, Z. Physik **45** (1927) 851.

[26] G. Joos, Ergebn. exakt. Naturwiss. **18** (1939) 91 bzw. K. Schnetzler, Ann. Physik **10** (1931) 373.

[27] R. Finkelstein und H. J. van Vleck, J. chem. Physics **8** (1940) 790.

[28] *Dq* ist der nach Schlapp und Penney [Physic. Rev. **41** (1932) 194; **42** (1932) 666] definierte Kristallfeldparameter für kubisches Potential; vgl. auch Annual Rev. of phys. Chem. Vol. **7** (1956) 110.

Abb. 3 ist schematisch gezeigt, welche zusätzliche Aufspaltung gruppentheoretisch beim Übergang zur Symmetrie D_3 zu erwarten ist. Diese Symmetrie entspricht Komplexen mit zweizähligen Liganden B vom Typ $[Cr^{III} B_3]$ mit $B = en$, ox oder mal[29]. In diesen Fällen sind

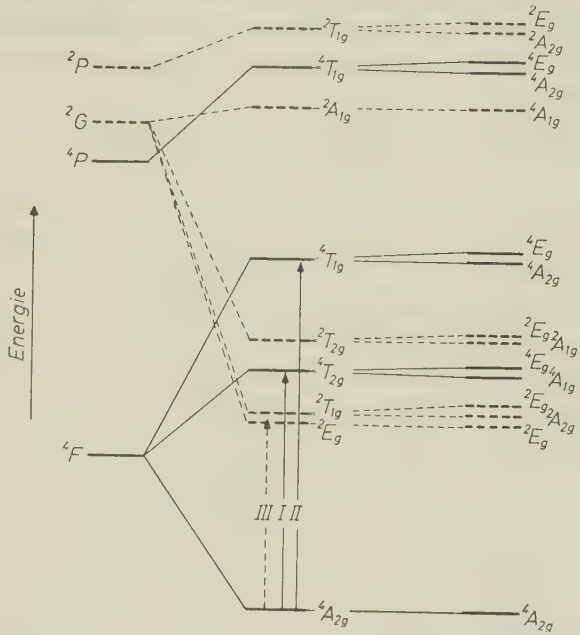


Abb. 3. Termlagen bei Cr-III-Komplexen (schematisch)

Cr^{3+} freies Ion	III $[CrA_6]$ $A = H_2O, NH_3$ Symm. O_h	III $[CrB_3]$ $B = en, ox$ Symm. D_3

Die Terme der Komplexionen sind mit den üblichen gruppentheoretischen Symbolen bezeichnet. (Vgl. z. B. H. Hartmann, Theorie der chem. Bindung, Springer Verlag 1954, S. 346.)

die zusätzlichen Aufspaltungen so gering[17], daß man sie — zumindest bei den breiten Banden I und II — nicht beobachtet.

Der Abstand der beiden tiefliegenden Spaltterme von ^2G, die zu den Darstellungen ^2E_g und $^2T_{1g}$ gehören, beträgt nach der Rechnung[12, 27] ~ 1000 cm^{-1}. Es ist zweifelhaft, ob die beobachteten zwei Linien des

[29] en = Äthylendiamin; ox = Oxalat-Ion; mal = Malonat-Ion.

Chrom-Dubletts, deren Abstand bei O_h-Symmetrie im kristallisierten Alaun ~ 80 cm^{-1} bzw. beim kristallisierten Hexaquo-Chrom-Chlorid und beim kristallisierten Hexamminchlorid 200 cm^{-1} beträgt, Übergängen $^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ und $^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ zuzuordnen sind, oder ob es sich lediglich um den Übergang $^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ handelt und die geringe Aufspaltung auf den Spin zurückzuführen ist. Bei den Komplexen der Symmetrie D_3 mit Äthylendiamin als Liganden ist der Abstand der

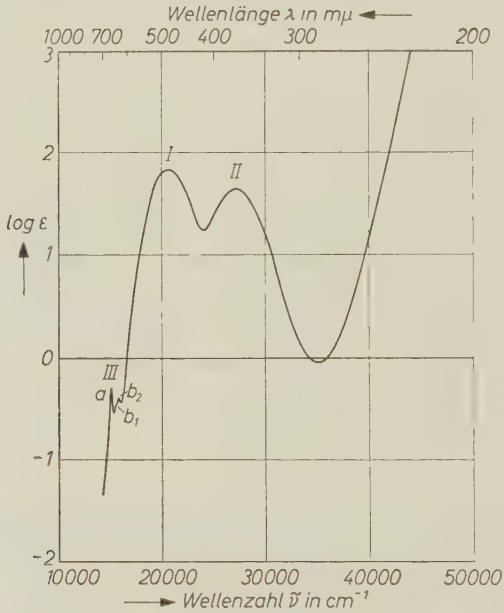


Abb. 4. *cis*-$[Cr\ en_2(H_2O)_2]\ (ClO_4)_3$ in saurer Lösung c: 0,1—0,001 mol/Ltr

beiden Linien des Chrom-Dubletts größer. Man findet im krist. $[Cr\ en_3]Cl_3$ 500 cm^{-1} und den gleichen Wert für den Abstand der beiden spitzen Banden a und b in wäßriger Lösung. Eine zusätzliche Aufspaltung der Bande b konnten wir beim *cis*-$[Cr\ en_2(H_2O)_2]\ (ClO_4)_3$ in Lösung beobachten (Abb. 4)[21]. Sie dürfte vermutlich auf die Symmetrieerniedrigung zur Symmetrie C_2 zurückzuführen sein, die sich bei den spitzen Banden bemerkbar macht.

Die Banden I und II entsprechen Übergängen zwischen Spaltprodukten des ^4F-Terms. Sie sind als reine Elektronenübergänge verboten, jedoch in Verbindung mit geeigneten Normalschwingungen

des Komplexes, wie man gruppentheoretisch zeigen kann, möglich. Das Chrom-Dublett bzw. die spitze Absorptionsbande III *a* und *b* entspricht einem Interkombinationsübergang zwischen Termen verschiedener Multiplizität (Quartett → Dublett). Ein derartiger Übergang ist also noch zusätzlich infolge der verschiedenen Multiplizität der Terme verboten. Es handelt sich hier um typische Interkombinationsbanden, wie man sie im Falle der $Mn^{2+}aq.$ und $Fe^{3+}aq.$-Spektren beobachtet[30, 31, 32].

Aus den Bandenintensitäten (ε-Werte der Bandenmaxima) sowie den entsprechenden Halbwertsbreiten kann man die Oszillatorenstärken und damit die zugehörigen Lebensdauern (τ) für die angeregten Zustände abschätzen (vgl. Anhang). Man findet dann als mittlere Lebensdauer für die angeregten Zustände, die man durch Absorption in den Banden I und II erhält, $\tau \sim 10^{-4}$ bis 10^{-5} sec und für die Interkombinationsbanden III $\tau \sim 10^{-1}$ bis 10^{-2} sec. Daraus folgt, daß die angeregten Zustände ^2E_g und $^2T_{1g}$ metastabile Zustände langer Lebensdauer sind. Ein experimenteller Beweis dafür ist darin zu sehen, daß z. B. der Rubin bei Einstrahlung von Licht in den Banden I und II im Roten (6927, 6847 Å) Fluoreszenz zeigt[33, 34, 35]. Die Abklingdauer ist nach Untersuchungen von Gaviola[36] so groß (> 15 sec), daß man Phosphoreszenz beobachtet.

Diese Tatsachen führen zum Verständnis der photochemischen Effekte bei Einstrahlung in den schwachen langwelligen Banden der Chrom-III-Komplexverbindungen. Durch Einstrahlung von Licht in eine der Banden I oder II wird das Komplexion primär in einen angeregten Zustand versetzt, z. B. den Zustand $^4T_{2g}$. Von dort kann nun sekundär ein strahlungsloser Übergang zum energetisch tiefer liegenden Dublettzustand erfolgen, der eine große Lebensdauer besitzt, da ein starkes Übergangsverbot zum Grundzustand $^4A_{2g}$ besteht (Abb. 5). Die eigentliche Vernichtung der Anregungsenergie erfolgt aus diesem metastabilen Zustand. Sie kann neben einer Abführung

[30] H. L. Schläfer, Habilitationsschrift Frankfurt (Main) 1955.

[31] H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 116 sowie H. Hartmann und H. L. Schläfer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75** (1956) 648.

[32] L. E. Orgel, J. chem. Physics **23** (1955) 1004.

[33] B. V. Thosar, Physic. Rev. **60** (1941) 616.

[34] R. Klemm, Zbl. Mineralog. Geol. Paläontol., Abt. A (1927) 267.

[35] E. Gaviola und P. Pringsheim, Z. Physik **43** (1927) 384.

[36] E. Gaviola, Z. Physik **42** (1927) 853.

durch Stöße 2. Art mit Nachbarmolekülen der Lösung für endotherme chemische Prozesse verbraucht werden, vorausgesetzt, daß die Aktivierungsenergie für diese Prozesse (Abspaltung eines Liganden) < 39—44 kcal/mol (entsprechend ~ 14000—15500 cm^{-1}) ist. Z. B. bei dem $[Cr\,en_3]^{3+}$-Ion entspricht der Dublett-Zustand $\sim 42{,}5$ kcal/mol. Dieser Wert stellt für Photolyse in Lösung eine obere Grenze dar. Die Aktivierungsenergien für die Abspaltung eines Liganden, etwa NH_3, *en* oder Cl^- liegen in der Größenordnung von ~ 25 kcal/mol, so daß es plausibel ist, daß durch Einstrahlung in den langwelligen

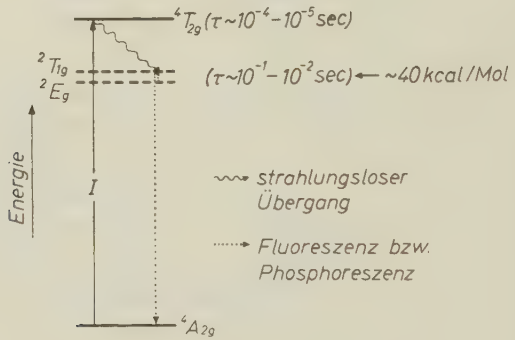


Abb. 5

Banden eine Ligandenabspaltung mit anschließender Aquotisierung eintritt, wie man sie bei vielen Chrom-III-Komplexverbindungen in wäßriger Lösung beobachtet.

Ein derartiger photochemischer Mechanismus ist nur möglich, wenn neben angeregten Zuständen geringerer Lebensdauer, wie sie den normalen schwachen Banden der Komplexionen entsprechen, energetisch tieferliegende metastabile angeregte Zustände (längere Lebensdauer) vorhanden sind, die spektroskopisch durch das Auftreten von Interkombinationsbanden gekennzeichnet sind. Ob photochemische Umwandlung eintritt, hängt davon ab, wie sich die Lage des metastabilen Zustandes auf der Energieskala zur Größe der Aktivierungsenergie für die Ligandenabspaltung verhält.

Im Falle reiner Interkombinationsspektren wie z. B. Mn^{2+} oder Fe^{3+} [31, 32] sollte man keine Photolyse im langwelligen Spektralbereich beobachten. Photolytische Zersetzung sollte hier nur in Bereich der intensiven Elektronenaffinitätsbanden auftreten.

Die am Beispiel der Chrom-III-Komplexverbindungen diskutierte Deutung der Photochemie bei Einstrahlung in den langwelligen schwachen Banden dürfte auch bei anderen Komplexverbindungen der Übergangsmetalle eine Rolle spielen. Interkombinationsbanden neben den normalen schwachen Banden treten, wie man theoretisch auf Grund der elektrostatischen Komplextheorie einsehen kann[12], nicht nur bei Chrom-III-Komplexen auf, sondern auch bei einer Reihe anderer Komplexe mit Übergangsmetallionen als Zentralionen. In vielen Fällen sind die Interkombinationsbanden spektroskopisch nicht zu beobachten, da sie von den intensiveren normalen Banden überdeckt werden. Interkombinationsbanden können bei der Konfiguration d und d^9 (Ti^{3+} und Cu^{2+}) nicht auftreten. Demnach sollten Komplexe mit derartigen Zentralionen bei Einstrahlung in den langwelligen schwachen Banden keine Photolyse zeigen. Die bisher bekannten experimentellen Befunde sind damit in Übereinstimmung.

Das experimentelle Material über Photolysen von Komplexionen der Übergangsmetalle ist leider sehr dürftig, so daß genaue quantitative Untersuchungen notwendig sind, um zu zeigen, ob die von uns entwickelten Vorstellungen in allen Fällen zutreffend sind. Zumindest bei den Chrom-III-Komplexen zeigen unsere bisher durchgeführten experimentellen Arbeiten speziell am $[Cr\,en_3]^{3+}$, daß die Annahme, daß die metastabilen Dublettzustände für die Photolyse im langwelligen Bereich eine wichtige Rolle spielen, berechtigt ist.

Mit den dargelegten Vorstellungen sollte es möglich sein, die zunächst unübersehbare Mannigfaltigkeit photochemischer Effekte bei Komplexverbindungen der Übergangsmetalle unter Zugrundelegung der theoretischen Vorstellungen über die Lichtabsorptionsverhältnisse in der durch die elektrostatische Theorie vorgegebenen Näherung auf Grund einfacher Prinzipien zu übersehen.

Abschätzung der Lebensdauer

Für die Oszillatorenstärke f gilt[37]:

$$f = \frac{10^3}{N_L} \cdot \frac{m_0 c^2}{\pi e_0^2}\, 2{,}3 \cdot \int_0^\infty \varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu} \sim 4{,}3 \cdot 10^{-9} \int_0^\infty \varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}\,, \qquad (1)$$

[37] L. J. F. Broer, C. J. Gorter und J. Hoogschagen, Physics 11 (1945) 231.

wenn N_L die Loschmidtsche Zahl
e_0 und m_0 Ladung und Masse des Elektrons
c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
ε der molare dekadische Extinktionskoeffizient
und $\bar{\nu}$ die Wellenzahl ist.

Nimmt man in erster Näherung an, daß eine Absorptionsbande die Gestalt einer Gaussschen Fehlerkurve besitzt und führt die Halbwertsbreite H ein $\left(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{max} = \pm \frac{H}{2}\,;\ \varepsilon = \frac{\varepsilon_{max}}{2}\right)$, so erhält man für das Integral über die Absorptionsbande:

$$\int_0^\infty \varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln 2}}\, \varepsilon_{max} \cdot H \sim 1{,}065\, \varepsilon_{max} \cdot H\,. \tag{2}$$

Für die Oszillatorenstärke erhält man dann:

$$f \sim 4{,}60 \cdot 10^{-9}\, \varepsilon_{max} \cdot H\,. \tag{3}$$

a) Banden der ersten Art (normale Banden, die durch Übergänge zwischen Termen gleicher Multiplizität entstehen)

$$\varepsilon_{max} \simeq 10 - 10^2 \qquad H \simeq 2 - 4 \cdot 10^3\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$(\log \varepsilon_{max} \simeq 1 - 2) \qquad f \simeq 10^{-3} - 10^{-4}$$

b) Banden der zweiten Art (Interkombinationsbanden, die durch Übergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität entstehen)

$$\varepsilon_{max} \simeq 1 - 10^{-1} \qquad H \simeq 4 - 6 \cdot 10^2\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$(\log \varepsilon_{max} \simeq 0 \text{ bis } -1) \qquad f \simeq 10^{-6} - 10^{-7}$$

Die mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustandes k, der durch Übergang von einem Zustand i erreicht wird, ist

$$\tau_{ik} = \frac{1}{A_{ik}}\,, \tag{4}$$

wenn A_{ik} der Einstein-Koeffizient der spontanen Emission ist. Ferner gilt

$$A_{ik} = 3 \cdot \frac{g_i}{g_k} \cdot \gamma \cdot f_{ik}\,, \tag{5}$$

wobei g_i und g_k die statistischen Gewichte der beiden Zustände, γ die klassische Dämpfungskonstante und f_{ik} die Oszillatorenstärke des

Übergangs ist. Der Faktor g_i/g_k ist von der Größenordnung 1, die Dämpfungskonstante ist für sichtbares Licht ($\nu \sim 10^{15}$ sec^{-1}) $\gamma \simeq 10^8$ sec^{-1}. Man findet somit als Beziehung zur Abschätzung der Lebensdauer

$$\tau_{ik} \sim \frac{1}{10^8 \cdot f_{ik}} \tag{6}$$

und damit für die Banden erster Art $\tau \sim 10^{-4}$ bis 10^{-5} sec und für diejenigen zweiter Art $\tau \sim 10^{-1}$ bis 10^{-2} sec.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 78—102 (1957)

Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser

10. Mitteilung: Vergleich experimenteller Daten mit den Integrationsergebnissen eines vervollständigten reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems[1]

Von

FRITZ WILOTH

Mit 17 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. 11. 56)

Zusammenfassung

Auf Grund neuer experimenteller Untersuchungen über die Einzelreaktionen der Caprolactampolymerisation, deren Ergebnisse zusammenfassend mitgeteilt werden, sowie auf Grund von experimentellen Ergebnissen, die inzwischen von anderer Seite publiziert worden sind, wird ein erweitertes und verbessertes reaktionskinetisches Differentialgleichungssystem für die Caprolactampolymerisation in Gegenwart von Wasser aufgestellt. Das Differentialgleichungssystem wurde mit neu bestimmten Reaktionskonstanten auf einer Elektronenanlage integriert. Die Integrationsergebnisse werden in Form von Kurven mitgeteilt. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist so gut, daß eine weitgehende Kompensation der Aktivitätseinflüsse im Bereich von 0,01 bis 0,08 Mol Wasser pro Mol Lactam anzunehmen ist.

Die Untersuchungen ergeben, daß der Caprolactamumsatz weit überwiegend durch reversible Umamidierungsreaktionen erfolgt, von denen der Lactamanbau an Endgruppen im Vordergrund steht. Parallel hierzu verläuft eine reversible Endgruppenkondensation, durch welche die Gesamtzahl der linearen Moleküle (Kettenzahl) bestimmt wird. Alle Reaktionen verlaufen zugleich unkatalysiert und durch Endgruppen katalysiert. Bei den Umamidierungsreaktionen läßt sich die Endgruppenkatalyse so deuten, daß der Lactamumsatz in der Art einer ionogenen Stufenreaktion — quasi an Salzkomplexen — erfolgt. Daraus ergibt sich eine Sonderstellung für kurzkettige lineare Moleküle, die einer intramolekularen Salzbildung fähig sind, insbesondere für die Aminocapronsäure. Es zeigt sich, daß der Lactamanbau an die intramolekular ionisierte Aminocapronsäure die eigentlich treibende Reaktion der Caprolactam-

[1] 9. Mitteilung: F. WILOTH und W. DIETRICH, Makromolekulare Chem. 21 (1956) 50.

polymerisation darstellt. Die Caprolactampolymerisation, deren Mechanismus wir auf Grund der mitgeteilten Ergebnisse in seinen wesentlichen Zügen als aufgeklärt ansehen, gehört damit dem Gebiet der Ionenreaktionen an.

Eine Reihe experimenteller und theoretischer Einzelheiten wird näher diskutiert.

Im Verlaufe unserer bisherigen Untersuchungen über die Polymerisation des ε-Caprolactams war die Feststellung, daß Wasser bei dieser Reaktion eine wichtige Rolle spielt und als Reaktionsteilnehmer anzusehen ist, eines der wesentlichen allgemeinen Ergebnisse[2]. Es wurde von verschiedenen Autoren gezeigt, daß trockenes Caprolactam weder in Gegenwart organischer Säuren (Benzoesäure)[2] noch in Gegenwart von Aminen[3] nennenswert polymerisiert. Ferner wurde gezeigt, daß sich das sogenannte Endgleichgewicht befriedigend als ein Kondensationsgleichgewicht mit Wasser darstellen läßt[2].

Bei dem Versuche einer Übertragung der einfachsten Kondensationsvorstellung (Primärsystem, vgl. die Formeln I, 1 und I, 2) auf Reaktionsphasen außerhalb des Endgleichgewichtes ergab sich indessen, daß eine so einfache Vorstellung über die Reaktion mit den experimentellen Befunden nicht in Einklang zu bringen ist. Eine in der 7. Mitteilung[4] durchgeführte reaktionskinetische Analyse von Versuchsdaten zeigte, daß das Primärsystem zwar eine tragfähige Grundlage bildet, bei der Behandlung der eigentlichen Reaktionskinetik jedoch durch die Einbeziehung von Umamidierungsreaktionen und autokatalytischen Reaktionen zu erweitern ist.

Von der rein theoretischen Seite her bestätigte eine in der 8. Mitteilung[4] ausgeführte mathematische Untersuchung über die Leistungsfähigkeit des Primärsystems diese Befunde insofern, als sich ergab, daß das Primärsystem allein in mehrfacher Hinsicht zur Beschreibung

---

[2] F. Wiloth, Makromolekulare Chem. **15** (1955) 106 (3. Mitt.); Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 66 (4. Mitt.); P. H. Hermans, J. appl. Chem. **5** (1955) 493; P. F. van Velden, G. M. van der Want, D. Heikens, Ch. A. Kruissink, P. H. Hermans, A. J. Staverman, Recueil Trav. chim. (Pays-Bas) **74** (1955) 1376; W. E. Hanford und R. M. Joice, J. Polymer Sci. **3** (1948) 167; K. Hoshino und K. Noisiki, Chem. Abstr. **41** (1947) 4313.

[3] W. E. Hanford und R. M. Joice, J. Polymer Sci. **3** (1948) 167 für Isobutylamin; bei neueren eigenen Untersuchungen wurde für *n*-Hexylamin, Hexamethylendiamin (dieses in Übereinstimmung mit Experimenten von P. H. Hermans) und α-Naphthylamin ein entsprechendes Ergebnis erhalten (unveröffentlicht).

[4] F. Wiloth, Kolloid-Z. **144** (1955) 58 (7. Mitt.); J. Dörr und F. Wiloth, Z. physik. Chem. Neue Folge **8** (1956) 67 (8. Mitt.).

der Reaktion tatsächlich nicht ausreichend sein kann. Wie weitere Untersuchungen (unveröffentlicht) gezeigt haben und auch die vorliegende Arbeit zeigt, gilt das auch dann, wenn man als zweite Reaktion des Primärsystems versuchsweise nicht eine Endgruppenkondensation, sondern einen Lactamanbau an Endgruppen formuliert, die Caprolactampolymerisation also als eine Polyaddition darstellt. Eine solche Formulierung, die für den Gleichgewichtszustand nur eine andere Darstellungsweise bedeutet, ist allerdings schon mit der oben erwähnten Reaktionsträgheit des Caprolactams gegenüber Carboxylgruppen und gegenüber Aminogruppen ohne zusätzliche Annahmen nicht vereinbar.

Da das in der 7. Mitteilung aufgestellte Differentialgleichungssystem gegenüber dem Primärsystem durch Umamidierungsreaktionen erweitert ist und katalysierte Reaktionen enthält, sollte man annehmen, daß dieses erweiterte System zur Beschreibung der Caprolactampolymerisation wesentlich besser geeignet sei. Tatsächlich ergab sich bei einem Vergleich der Differentialquotienten von Experiment und Theorie für die verschiedenen Wassergehalte und für die Reaktion in Gegenwart von ε-Aminocapronsäure über weite zeitliche Bereiche eine befriedigende Übereinstimmung. Indessen blieben auch gegenüber dem erweiterten System gewisse Bedenken, auf die bereits in der 7. Mitteilung hingewiesen wurde. Diese ergaben sich daraus, daß die über den Spätverlauf der Reaktion erstreckte kinetische Analyse für einzelne Reaktionskonstanten recht hohe Zahlenwerte und relativ große Abweichungen zwischen Experiment und Theorie im Anfangsbereich der Reaktion lieferte. Auf Grund des früher gefundenen Ganges in den Gleichgewichtskonstanten (vgl. 4. Mitteilung) lag es nahe, diese Abweichungen auf eine Änderung der Reaktionskonstanten während der Reaktion zurückzuführen. Eine solche Deutung ist jedoch so lange nicht befriedigend, wie nicht auch der theoretische Verlauf der Aminocapronsäurekonzentration mit experimentellen Daten verglichen werden kann. Da die kinetische Analyse der 7. Mitteilung für den Aminocapronsäureverlauf kein zuverlässiges Bild lieferte und um schließlich die tatsächliche Leistungsfähigkeit des erweiterten Systems kennen zu lernen, wurde zunächst dieses mit den Reaktionskonstanten der 7. Mitteilung maschinell auf der BESK-Anlage in Stockholm integriert.

Das Ergebnis war in doppelter Hinsicht unbefriedigend. Zunächst zeigte sich, daß das erweiterte System im Umsatz- und Polymerisationsgradverlauf gegenüber dem Experiment eine wesentlich zu große

Induktionsperiode aufwies. Während man diese Abweichungen vielleicht erwarten und noch im Sinne von Aktivitätseinflüssen (vgl. 7. Mitteilung) hätte deuten können, erschienen gewisse Abweichungen im zeitlichen Verlauf der Aminocapronsäurekonzentration gegenüber experimentellen Befunden von prinzipieller Natur.

HERMANS[5] fand bei seinen quantitativen Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Aminocapronsäurekonzentration bei dem System Caprolactam—Wasser Kurven, die durch ein bei mehreren Stunden Reaktionszeit liegendes Maximum gekennzeichnet sind.

Die Integration des erweiterten Systems lieferte dagegen ein schon bei wenigen Minuten liegendes Aminocapronsäuremaximum mit einem wesentlich höheren Funktionswert; dieser berechnete zeitliche Aminocapronsäureverlauf zeigte also ein ähnliches Bild wie die entsprechenden Kurven des Primärsystems (vgl. 8. Mitteilung). Zur Veranschaulichung sind diese Verhältnisse in Abb. 1 schematisch dargestellt. Offenbar stellt sich bei den hohen Werten der Geschwindigkeitskonstanten rasch ein quasistationärer Zwischenzustand mit relativ hoher Aminocapronsäurekonzentration ein, der im wesentlichen durch die Gleichgewichtskonstanten bestimmt wird und sich nur sehr langsam verschiebt. Diese hohe stationäre Aminocapronsäurekonzentration kann im Hinblick auf den gemessenen Verlauf als die Ursache der verlängerten Induktionsperiode angesehen werden. Der Theorie fehlt somit bisher die treibende Reaktion, die in einer stark wirkenden speziellen Verbrauchsreaktion für Aminocapronsäure bestehen muß.

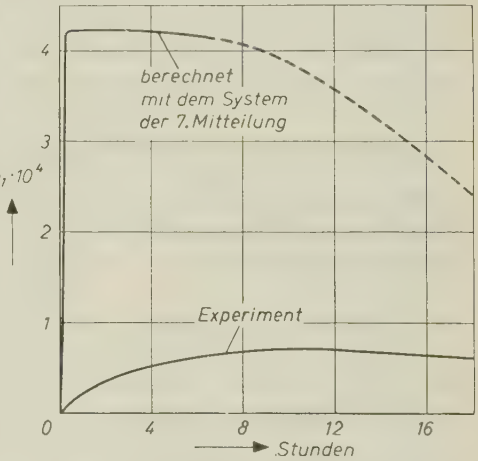


Abb. 1. Vergleich des nach der 7. Mitteilung durch Integration erhaltenen zeitlichen Aminocapronsäureverlaufes mit dem aus experimentellen Daten zu erwartenden Konzentrationsverlauf (schematisch für $W = 0{,}02$)

Das soeben in aller Kürze erörterte bei der Integration noch nicht befriedigende Verhalten des erweiterten Differentialgleichungssystems

[5] P. H. HERMANS, J. appl. Chem. 5 (1955) 493 und Privatmitteilungen.

wurde der Ausgangspunkt zu weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchungen. Diese haben zur Auffindung der eigentlich treibenden Reaktion und darüber hinaus zu einem befriedigenden und vertieften Verständnis des Ablaufes der Caprolactampolymerisation geführt. Über die experimentellen Einzeluntersuchungen, die zusammen mit theoretischen Untersuchungen zu einer Änderung unseres Differentialgleichungssystems und zu neuen Reaktionskonstanten geführt haben, soll in späteren Mitteilungen ausführlich berichtet werden. In der vorliegenden Arbeit bringen wir lediglich eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Untersuchungen. Mit ihnen wird ein geändertes Differentialgleichungssystem für die Caprolactampolymerisation aufgestellt. Den Hauptinhalt der vorliegenden Arbeit bilden die Ergebnisse einer maschinellen Integration des neuen Systems mit den neu ermittelten Reaktionskonstanten und ein Vergleich der Integrationsergebnisse mit dem Experiment.

1. Die grundlegenden reaktionskinetischen Differentialgleichungen

Die bereits in der 7. Mitteilung formulierten chemischen Grundvorstellungen bleiben unverändert. Sie lauten mit denselben Bezeichnungen wie früher[6]:

$$
\left.
\begin{array}{lllll}
1) & L + H_2O & \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} & AC_1 & (K_1) \\
2) & -NH_2 + -COOH & \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} & -NHCO- + H_2O & (K_2) \\
3) & L + AC_P & \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} & AC_{P+1} & (K_1K_2) \\
4) & AC_P + AC_Q & \underset{k_9}{\overset{k_9}{\rightleftharpoons}} & AC_{P+a} + AC_{Q-a} & \\
5) & L + AC_{P+1} & \underset{k_8}{\overset{k_7}{\rightleftharpoons}} & AC_{P+2} & (K_1K_2) \\
6) & AC_{P+b} + AC_{Q+c} & \underset{k_{10}}{\overset{k_{10}}{\rightleftharpoons}} & AC_{P+c} + AC_{Q+b} &
\end{array}
\right\} \quad (\mathrm{I})
$$

[6] Die Reaktionskonstanten der Reaktionen (I, 4) bis (I, 6) sind gegenüber früher mit anderen Indices versehen worden.

Die Gleichungen (I, 1) und (I, 2) bilden zusammen das sogenannte Primärsystem und beschreiben die Kondensations- und Hydrolysenreaktionen; in den Gleichungen (I, 3) und (I, 4) sind die Umamidierungsreaktionen formuliert, an denen Kettenendgruppen teilnehmen (Aminolyse bzw. Acidolyse), wobei (I, 3) einen reversiblen Lactamanbau an Kettenendgruppen bedeutet. Die Gleichungen (I, 5) und (I, 6) beschreiben die Umamidierungsreaktionen der Amidogruppen unter sich, wobei (I, 5) einen reversiblen Lactameinbau in Kettenamidgruppen bedeutet. Sieht man die Reaktionen (I, 1) und (I, 2) als unabhängige Primärreaktionen an, so sind alle übrigen Reaktionen auf Grund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität als abhängige Reaktionen zu betrachten, d. h. k_5, k_6, k_7 und k_8 unterliegen durch die Werte der Gleichgewichtskonstanten gewissen Einschränkungen (vgl. 7. Mitt.).

Unter Beibehaltung der in der 7. Mitteilung verwendeten Bezeichnungen und des Konzentrationsmaßes Mol/kg haben die nachstehend verwendeten Symbole die folgende Bedeutung:

x, ξ, η = Bruchteile des nach den Gleichungen (I, 1), (I, 3) und (I, 5) pro Mol Gesamtlactam umgesetzten Lactams.

λ = Gesamtbruchteil des umgesetzten Caprolactams.

$\bar{P}$ = Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades der linearen Kettenmoleküle.

$s = \lambda/\bar{P}$ = Anzahl der linearen Kettenmoleküle in Molen pro Mol Gesamtlactum („Kettenzahl").

$n_1, n_2, \ldots n_P$ = Anzahl der linearen Kettenmoleküle vom Polymerisationsgrad $1, 2, \ldots P$ pro Mol Gesamtlactam.

$\pi = (\lambda - s)$ = Gesamtzahl der Kettenamidgruppen in Äquivalenten pro Mol Gesamtlactam.

$q = (\pi - \xi - \eta)$ = Anzahl der Kettenamidgruppen in Äquivalenten pro Mol Gesamtlactam, die durch Endgruppenkondensation gebildet worden sind.

W = Gesamtwassergehalt (freies + gebundenes Wasser) in Molen pro Mol Gesamtlactum.

g = Gesamtgewicht des Systems = $0{,}11316 + 0{,}018016 \cdot W$ [kg].

$c_i = k_i/g$

Setzen wir zur Abkürzung

$$\begin{cases} \text{a)} & \lambda = (x + \xi + \eta) \\ \text{b)} & w = (W - s), \end{cases} \tag{1}$$

wobei w die Menge des freien Wassers in Molen pro Mol Gesamtlactam bedeutet, so lauten die der chemischen Vorstellung (I) entsprechenden reaktionskinetischen Differentialgleichungen[7]:

[7] Die reaktionskinetischen Ansätze für $\dot{n}_2$ und $\dot{n}_3$ auf Seite 60 der 7. Mitteilung sind infolge eines Versehens nicht vollständig, was jedoch die dortigen Ergebnisse nicht beeinflußt.

$$
\left.
\begin{array}{ll}
1)\ \begin{array}{l} \text{a)} \\ \text{b)} \\ \text{c)} \\ \text{d)} \\ \text{e)} \end{array} &
\left\{
\begin{array}{l}
\dot{x} = c_1 (1-\lambda)\, w - k_2 n_1 \\
\dot{\xi} = c_5 (1-\lambda)\, s - k_6 (s - n_1) \\
\dot{\eta} = c_7 (1-\lambda)\, \pi - k_8 (\pi - s + n_1) \\
\dot{q} = c_3 s^2 - c_4 \pi w \\
\dot{n}_1 = \dot{x} - 2 c_3 s n_1 + 2 c_4 (s - n_1)\, w \\
\qquad - c_5 (1-\lambda)\, n_1 + k_6 n_2 + c_9 \left[s\,(s - n_1) - \pi n_1 \right]
\end{array}
\right. \\
2)\ & \left\{
\begin{array}{l}
\dot{n}_2 = c_3 n_1^2 - c_4 n_2 w - 2\, c_3 s n_2 + 2\, c_4 (s - n_1 - n_2)\, w \\
\qquad + c_5 (1-\lambda)\, (n_1 - n_2) - k_6 (n_2 - n_3) - c_7 (1-\lambda) n_2 + k_8 n_3 \\
\qquad + c_9 \left[s\,(s - n_1 - n_2) - \pi n_2 + n_1 (s - n_1) - s n_2 \right] \\
\qquad + c_{10} \left[\sum\limits_{i=3}^{\infty} n_i^2 + 2 \sum\limits_{i=3}^{\infty} \left(n_i \sum\limits_{j=i+1}^{\infty} n_j \right) - n_2 \sum\limits_{i=3}^{\infty} (i-3) n_i \right] \\
\dot{n}_3 = 2 c_3 n_1 n_2 - 2 c_4 n_3 w - 2 c_3 s n_3 + 2 c_4 (s - n_1 - n_2 - n_3) w \\
\qquad + c_5 (1-\lambda)(n_2 - n_3) - k_6 (n_3 - n_4) + c_7 (1-\lambda)(n_2 - 2 n_3) \\
\qquad\qquad - k_8 (n_3 - 2\, n_4) \\
\qquad + c_9 \left[s(s - n_1 - n_2 - n_3) - \pi n_3 + n_1 (s - n_1 - n_2) + n_2 (s - n_1) \right. \\
\qquad\qquad \left. - 2\, s n_3 \right] \\
\qquad + 2 c_{10} \left[n_2 \sum\limits_{i=4}^{\infty} n_i + \left(\sum\limits_{i=4}^{\infty} n_i \right)^2 - n_3^2 - n_3 \sum\limits_{i=4}^{\infty} (i-3)\, n_i \right] \\
\dot{n}_P = \ldots\ldots
\end{array}
\right.
\end{array}
\right\} \text{(II)}
$$

2. Ergebnisse neuerer Untersuchungen

Zur Aufklärung der Frage, warum das erweiterte Differentialgleichungssystem der 7. Mitteilung die experimentellen Befunde noch nicht befriedigend wiedergeben kann, erschien vor allem eine experimentelle Untersuchung der isolierten Einzelreaktionen und ihrer Reaktionskonstanten geboten. Nachstehend geben wir eine kurze Beschreibung dieser Versuche und ihrer Ergebnisse.

Als die am leichtesten zugängliche Reaktion wurde zunächst die Endgruppenkondensation (I, 2) bei 7-Aminoheptansäure als Modellsubstanz in einer speziell entwickelten Apparatur untersucht. Das Ergebnis war, daß bei der Kondensation eine nichtkatalysierte neben einer durch Endgruppen katalysierten Reaktion abläuft; die Katalyse erwies sich als der Kettenzahl s proportional. Für beide Reaktionen wurden die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.

Zur Kenntnis der Umamidierungsreaktion (I, 5) zwischen Caprolactam und Kettenamidgruppen wurden als Modellsubstanzen N-Caproylhexylamid(6) und N,N-Caproyl-(6)aminocaproyl-hexylamid(6) dargestellt und ihr thermisches

Verhalten sowie ihre Reaktionen mit trockenem Caprolactam untersucht. Beide Verbindungen sind thermisch stabil und spalten auch bei höherer Temperatur praktisch kein Lactam ab. Mit Caprolactam tritt eine nennenswerte Umsatzreaktion nicht ein[8], auch dann nicht, wenn dem Reaktionsgemisch Benzoesäure hinzugefügt wird. Zusammen mit Messungen über die Lactamrückbildung bei Polycapronamiden, die als Endgruppen Methyl- und Aminogruppen enthielten, führten die Versuche zu dem Schluß, daß der Reaktion sicher nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt; ob sie völlig vernachlässigbar ist, kann bisher nicht entschieden werden.

Auf Grund dieses Befundes erschien nunmehr eine nähere Untersuchung der Umamidierungsreaktion (I, 3) zwischen Lactam und Kettenendgruppen aussichtsreich. Es ist uns seit langem auch aus eigenen Versuchen bekannt, daß Benzoylaminocapronsäure instabil ist[9] und bereits oberhalb 100 °C weitgehend in Lactam und Benzoesäure unter Bildung niederpolymerer Anteile zerfällt. Ein entsprechendes Verhalten zeigt N-Caproyl-ε-aminocapronsäure, wie neuere Untersuchungen erwiesen haben. Wenn auch katalytische Mengen Benzoesäure in trockenem Caprolactam eine Polymerisation praktisch nicht anregen, so ist doch ein gewisser Lactamumsatz stets vorhanden; bei einem molaren Verhältnis beider Komponenten sind Umsätze bis zu 50% zu niederpolymeren Reaktionsprodukten beobachtet worden. Die genannten Befunde weisen das Vorhandensein einer Reaktion zwischen Lactam und Endgruppen auch in wasserfreiem Medium nach. Da diese Reaktion, besonders im Hinblick auf den Lactameinbau, einen anderen Charakter hat als die in Gegenwart von Wasser ablaufende, so liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um eine nichtkatalysierte Reaktion handelt. Die in der 3. Mitteilung wiedergegebenen Umsatzkurven verstärken diese Vermutung.

Am geeignetsten für die reaktionskinetische Untersuchung der Reaktion (I, 3) erwiesen sich bisher Messungen über die Lactamrückbildung bei extrahierten aminocapronsäurefreien Polymeren mit freien Endgruppen. Unter der Voraussetzung, daß die Umamidierungsreaktion (I, 3) die für die Lactamrückbildung wesentlichste Reaktion ist, konnten die Reaktionskonstanten bestimmt werden. Für die dabei gleichzeitig ablaufende Endgruppenkondensation wurden Werte gefunden, die der Kondensation der 7-Aminoheptansäure entsprechen. Es ergab sich auch hier, daß sowohl bei der Endgruppenkondensation als auch bei der Endgruppenumamidierung eine nicht katalysierte neben einer durch Endgruppen katalysierten Reaktion proportional zur Kettenzahl s vorliegt. Wie zu erwarten, zeigte sich, daß bei der Endgruppenumamidierung die katalysierte Reaktion eine stark überwiegende Rolle spielt.

Eine experimentelle Einzelanalyse der Reaktion (I, 1), der reversiblen Lactamhydrolyse, ist im Bereich kleiner Wassergehalte kaum durchführbar. Auf Grund der experimentellen Kenntnisse über die Reaktionen (I, 2), (I, 3)

---

[8] P. H. Hermans und Mitarbeiter sind bereits früher als wir durch entsprechende Untersuchungen an N-Caproyl-n-amylamid zu demselben Ergebnis gelangt (Privatmitt.).

[9] A. Matthes, Makromolekulare Chem. 5 (1950) 197, S. 212 und 218; dasselbe gilt für Acetyl-ε-aminocapronsäure.

und (I, 5) und der zu der Reaktion (I, 1) bestehenden Beziehungen sind jedoch gewisse Aussagen möglich. Zunächst wird man schon wegen des Charakters der Reaktion als Startreaktion und aus Analogie zu der reversiblen Endgruppenkondensation das Vorhandensein einer unkatalysierten Reaktion vermuten und annehmen können, daß die Reaktionskonstanten k_1 und k_4 der unkatalysierten Hydrolyse von NH-CO-Gruppen vergleichbare Werte haben. Damit erhalten die Konstanten k_1 und k_2 Werte, die um den Faktor 10^3 kleiner sind als die in der 7. Mitteilung ermittelten. Das System (II, 1) läßt sich hierdurch auch nach Erweiterung um die durch die Experimente verlangten katalysierten Reaktionen ohne allzugroßen Zeitaufwand auf einer Tischrechenmaschine numerisch bis in meßbare zeitliche Bereiche hinein integrieren.

Durch eine Anzahl derartiger Integrationen mit verschiedenen Konstanten wurde nunmehr der Einfluß der Reaktion (I, 1) auf den Verlauf der Gesamtreaktion systematisch untersucht, insbesondere im Hinblick auf den zeitlichen Verlauf der Kettenzahl s und der Aminocapronsäure n_1. Dabei ergab sich sofort, daß auch neben der unkatalysierten Reaktion (I, 1) eine durch Endgruppen, und zwar proportional mit s katalysierte Reaktion mit relativ hoher Reaktionskonstanten vorhanden sein muß; trotzdem kann die reversible Lactamhydrolyse nur einen verschwindend kleinen Anteil zum Lactamumsatz beitragen. Wie zu erwarten, bildet sie jedoch zusammen mit der Reaktion (I, 2) das Gleichungspaar, das praktisch allein den Kettenzahlverlauf s bestimmt. Damit ist die eigentliche Bedeutung des Primärsystems in unseren Ansätzen herausgearbeitet. Die Integrationsergebnisse der 8. Mitteilung zeigen, daß sich hieran auch dann nichts ändert, wenn man unter Beibehaltung der Gleichgewichtskonstanten die Reaktionskonstanten (praktisch) beliebig vergrößert. Bezüglich des Verlaufes der Aminocapronsäurekonzentration n_1 lieferten die Integrationen ein Ergebnis, das sich bereits aus den Formulierungen der 8. Mitteilung ablesen läßt: Mit abnehmender Reaktionskonstanten k_1 verschiebt sich das n_1-Maximum bei abnehmenden Funktionswerten nach immer größeren Reaktionszeiten, also in die vom Experiment verlangte Richtung.

Die beschriebenen Untersuchungen führen also zu dem Schluß, daß einer jeden der näher untersuchten Reaktionen des Systems (I) eine katalysierte Reaktion an die Seite zu stellen ist, daß die Geschwindigkeitskonstanten der unkatalysierten Reaktionen recht kleine Werte haben und daß die katalysierten Reaktionen der Gl. (I, 1) und (I, 3) gegenüber der katalysierten Reaktion der Gl. (I, 2) relativ hohe Reaktionskonstanten besitzen müssen. Da die Kondensationsreaktionen (I, 1) und (I, 2) zwar für den Kettenzahlverlauf s bestimmend sind, zum Lactamumsatz aber keinen nennenswerten Beitrag erbringen, so verbleibt als maßgebliche Lactamumsatzreaktion im wesentlichen nur die katalysierte Umamidierungsreaktion (I, 3) von Lactam mit Endgruppen, deren Katalyse als der Kettenzahl s proportional zu formulieren wäre. Gerade aber unsere eigenen Untersuchungen über die

Reaktion von wasserfreiem Caprolactam mit organischen Säuren und Aminen scheinen zu diesen Folgerungen noch immer im Widerspruch zu stehen. Zudem zeigten die soeben erwähnten Integrationen, daß bezüglich des Lactamumsatz- und Polymerisationsgradverlaufes auch durch das verbesserte System nichts Entscheidendes gewonnen war, d. h. daß die eigentlich treibende Reaktion noch immer fehlte. Theoretisch-formal betrachtet liegen die Gründe hierzu nach wie vor in einer zu großen Aminocapronsäurekonzentration im Anfangsverlauf; eine ausreichende Verschiebung des n_1-Maximums nach größeren Reaktionszeiten (vgl. Abb. 1) und damit eine genügende Verkleinerung von n_1 durch weitere Herabsetzung der Reaktionskonstanten k_1 ist nämlich nur begrenzt möglich: Der an sich schon gegen die Zeitabszisse im Anfangsbereich der Reaktion konvexe s-Verlauf wird mit abnehmendem k_1 immer stärker ausgeprägt, was zu einer zunehmenden Drosselung der katalytischen Reaktionen und damit nun von dieser Seite her zu einer Ausweitung der Induktionsperiode führt. Selbst bei Verwendung der günstigsten Konstanten k_1 und bei einer Variation der übrigen Konstanten innerhalb gewisser Grenzen kann eine befriedigende Anpassung aller Funktionen an das Experiment nicht erreicht werden, solange man unter Beibehaltung der experimentellen Gleichgewichtskonstanten die Reaktionen der Aminocapronsäure in derselben Weise behandelt wie die Reaktionen der Endgruppen aller übrigen Kettenmoleküle. Das bedeutet, daß die Aminocapronsäure entweder (mindestens bei einzelnen Reaktionen) mit anderen Geschwindigkeitskonstanten als die übrigen Kettenmoleküle reagieren muß oder aber einer zusätzlichen Reaktion fähig ist, die für andere Moleküle nicht in Erscheinung tritt.

Die soeben bezeichneten Schwierigkeiten lassen sich durch eine überraschend einfache Annahme über die Natur der Umamidierungsreaktionen, insbesondere über den Lactamanbau an Endgruppen vollständig beseitigen. Es ist dies die Annahme, daß der Lactamanbau an einem salzartigen Komplex aus Carboxylgruppen und Aminogruppen* um ein Vielfaches schneller abläuft als an freien Endgruppen. Tatsächlich ist die Wirksamkeit von Salzen als Umamidierungskatalysatoren

* Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit haben Herr Dr. Hermans und Mitarbeiter darauf hingewiesen, daß die katalysierte Lactamaddition an Endgruppen innerhalb der Forschungsgruppe AKU-TNO (Holland) schon länger als eine Reaktion von Caprolactam mit salzartigen Endgruppen interpretiert worden ist.

in der Literatur[10] bereits beschrieben. Die genannte Annahme ließ sich schon bei der ersten experimentellen Nachprüfung auch in wasserfreiem Medium überzeugend beweisen, wobei sich zugleich ergab, daß der Lactamanbau an der Aminogruppe erfolgt[11]. Für das Zustandekommen der katalysierten Anbaureaktion ist also die gleichzeitige Gegenwart von Aminogruppen und Carboxylgruppen notwendig, woraus nun verständlich wird, warum trockenes Caprolactam weder mit freien Carboxylgruppen noch mit freien Aminogruppen allein nennenswert reagiert. Ferner erkennt man, daß dieser Befund nicht in einem Widerspruch steht zu dem Ergebnis der reaktionskinetischen Analysen, aus denen sich immer wieder eine zur Kettenzahl s proportionale Katalyse ergab und daß somit die bisherige kinetische Formulierung der katalysierten Reaktion unverändert bestehen bleibt. Für die Reaktionsmöglichkeiten kurzer Moleküle, bei denen mit intramolekularer Salzbildung gerechnet werden muß[12], ergibt sich aus unserer Annahme jedoch ein neuer Gesichtspunkt, der nunmehr der Aminocapronsäure eine Sonderstellung einräumt und der für den Verlauf der Aminocapronsäurekonzentration von sehr wesentlicher Bedeutung ist. Da ein Lactamanbau auch an intramolekularen Salzformen stattfinden wird, so bedingt dies die Einführung eines speziellen Verbrauchsterms für Aminocapronsäure, der entsprechend der Vorstellung ($AC_1{}^*$ = intramolekulares Salz der Aminocapronsäure)

$$L + AC_1{}^* \underset{\tilde{k}_6}{\overset{\tilde{k}_5}{\rightleftharpoons}} AC_2{}^* \rightleftharpoons AC_2$$

von der Form $\tilde{c}_5\,(1 - \lambda)\,n_1$ sein muß. Es hat sich gezeigt, daß dieser Term die gesuchte treibende Reaktion der Caprolactampolymerisation darstellt.

Über die Umamidierungsreaktion (I, 5) von Caprolactam mit Kettenamidgruppen haben, wie oben erwähnt, die experimentellen Untersuchungen noch nicht zu einer klaren Vorstellung geführt. Da die Reaktion nicht völlig ausgeschlossen werden kann und um ein Bild

---

[10] D. KLAMANN, Mh. Chem. **84** (1953) 925; R. JAUNIN, M. B. PICCOLI und T. CHARALAMBOUS, Helv. chim. Acta **37** (1954) 216; vgl. auch W. G. BARB, J. Chem. Society (London) **1955**, 2564, sowie W. H. WATANABE und L. R. DE FONSO, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 4542.

[11] P. H. HERMANS und Mitarbeiter sind auf eine andere Weise unabhängig von uns ebenfalls zu diesem Ergebnis gekommen (Privatmitt.).

[12] J. DESPAS, J. K. KHALADJI und R. VERGOZ, Bull. Soc. chim. France Mém. [5] **20** (1953) 1105.

über ihren möglichen Einfluß zu gewinnen, wurde die Reaktion mit geschätzten, relativ klein gehaltenen Geschwindigkeitskonstanten bei der nachfolgend beschriebenen Integration mitberücksichtigt. Aus Analogiegründen wurde auch hier eine katalysierte neben einer unkatalysierten Reaktion angenommen. Da bei Wasserausschluß freie Carboxylgruppen ohne Einfluß sind, wurde die katalysierte Reaktion der obigen Vorstellung entsprechend proportional s^2 angesetzt.

Über die Umamidierungsreaktion (I, 4), die zusammen mit der Reaktion (I, 2) mitbestimmend ist für die Geschwindigkeit, mit der das reagierende System einer molekularen Normalverteilung zustrebt, liegen von unserer Seite bisher experimentelle Untersuchungen nicht vor. Da bei der nachfolgend beschriebenen Integration die Differentialgleichungen für $\dot{n}_2, \dot{n}_3 \ldots \dot{n}_p$ nicht mitberücksichtigt werden, so bleibt nur der Einfluß dieser Reaktion auf die Aminocapronsäurekonzentration von Interesse. Nimmt man, wiederum aus Analogiegründen, eine unkatalysierte Reaktion neben einer (proportional zu s angesetzten) katalysierten Reaktion an, so lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen mit Hilfe der übrigen Reaktionskonstanten wenigstens der Größenordnung nach abschätzen. Für die so geschätzten Konstanten zeigten die weiter oben erwähnten vorläufigen Integrationen, daß die diesbezüglichen Terme in der Differentialgleichung für $\dot{n}_1$ nahezu bedeutungslos sind, so daß selbst eine grobe Schätzung der Konstanten als ausreichend anzusehen ist.

Auf eine Diskussion des Reaktionsmechanismus der katalysierten Umamidierungsreaktionen im einzelnen soll an dieser Stelle verzichtet werden, zumal hierzu weitere Versuche vorgesehen sind. Nach allen unseren Befunden gehört die Caprolactampolymerisation offensichtlich dem Gebiet der Ionenreaktionen an. Wenn die katalysierte Lactamanbaureaktion an Endgruppen oben kurz als „Lactamanbau an einen salzartigen Komplex" bezeichnet wurde, so verbinden wir doch hiermit die Vorstellung einer ionogenen Stufenreaktion, ähnlich wie sie von Jaunin[10] formuliert worden ist; andernfalls wäre die katalytische Wirksamkeit von Oxysäuren[13] nur schwer verständlich. Den Begriff eines Lactamanbaues an einen salzartigen Komplex gebrauchen wir in der vorliegenden Arbeit daher mehr als summarische Modellvorstellung zur Aufstellung möglichst einfacher, reaktionskinetischer Differentialgleichungen.

3. Die neuen Differentialgleichungen, Reaktionskonstanten

Auf Grund der mitgeteilten Versuchsergebnisse und der an sie geknüpften Folgerungen, kann nunmehr auf der Grundlage des Systems

[13] A. Matthes, Makromolekulare Chem. 5 (1950) 197.

(II) ein erweitertes kinetisches Differentialgleichungssystem formuliert werden.

Zur Berücksichtigung der katalysierten Reaktionen ist es zweckmäßig, die folgenden Verhältnisse aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der durch ^ gekennzeichneten katalysierten und der jeweils zugehörigen unkatalysierten Reaktionen zu bilden:

$$\frac{\hat{\dot{x}}}{\dot{x}} = a_x \cdot s; \quad \frac{\hat{\dot{\xi}}}{\dot{\xi}} = a_\xi \cdot s; \quad \frac{\hat{\dot{\eta}}}{\dot{\eta}} = a_\eta \cdot s^2; \quad \frac{\hat{\dot{q}}}{\dot{q}} = a_q \cdot s \quad \frac{\hat{c}_9}{c_9} = a_9; \tag{2}$$

Die Konstanten a_i[14] seien als Katalysenfaktoren bezeichnet. Stellen wir die Gesamtreaktionsgeschwindigkeiten dar durch $\dot{X}$, $\dot{G}$, $\dot{H}$, $\dot{Q}$ und führen wir ferner die Gleichgewichtskonstanten ein, so entsteht auf Grund der obigen Vorstellungen aus den Gl. (II, 1) das neue System:

$$\left.\begin{aligned}
\dot{X} &= (1 + a_x s) c_1 \left[(1-\lambda) w - \frac{g}{K_1} n_1 \right] \\
\dot{G} &= (1 + a_\xi s) c_5 \left[(1-\lambda) s - \frac{g}{K_1 K_2} (s - n_1) \right] + \tilde{c}_5 (1-\lambda) n_1 - \tilde{k}_6 n_2 \\
\dot{H} &= (1 + a_\eta s^2) c_7 \left[(1-\lambda) \pi - \frac{g}{K_1 K_2} (\pi - s + n_1) \right] \\
\dot{s} &= \dot{X} - (1 + a_q s) c_3 \left[s^2 - \frac{1}{K_2} \pi w \right] \\
\dot{n}_1 &= \dot{X} - 2 (1 + a_q s) c_3 \left[s n_1 - \frac{1}{K_2} (s - n_1) w \right] - \tilde{c}_5 (1-\lambda) n_1 \\
&\quad + \tilde{k}_6 n_2 - (1 + a_\xi s) c_5 \left[(1-\lambda) n_1 - \frac{g}{K_1 K_2} n_2 \right] \\
&\quad + (1 + a_9 s) c_9 \left[s(s - n_1) - \pi n_1 \right]
\end{aligned}\right\} \text{(III)}$$

mit:

$$\left.\begin{aligned}
\lambda &= (X + G + H); & \pi &= (\lambda - s) \\
s &= (X - Q); & w &= (W - s)
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Auf eine Berücksichtigung der bei der Polymerisation in kleinen Konzentrationen auftretenden Ringoligomeren des Caprolactams (vgl. 4. und 7. Mitt.) kann für den Zweck dieser Untersuchung ohne Bedenken verzichtet werden (vgl. Abschnitt 4).

Mit der Annahme, daß die Terme $k_6 n_2$ und $\tilde{k}_6 n_2$ in (III) gegenüber den übrigen Termen praktisch bedeutungslos sind, können sie bei einer Integration in erster Näherung vernachlässigt werden; damit entfallen die Differentialgleichungen für $\dot{n}_2$, $\dot{n}_3$ . . . $\dot{n}_P$. Mit der genannten Vereinfachung, die in Gleichgewichtsnähe naturgemäß die durch sie irreversibel gewordenen Reaktionen in Erscheinung treten läßt, wurde das

[14] Die Konzentrationsparameter g sind in die Konstanten a_i mit einbezogen.

System (III) auf der BESK-Anlage in Stockholm nach dem Verfahren von RUNGE-KUTTA integriert.

Für die Gleichgewichtskonstanten wurden die folgenden Werte verwendet[15], die den früheren Messungen (vgl. 4. Mitteilung) entsprechen:

$$K_1 = 2{,}4608 \cdot 10^{-3}\ [\mathrm{kg\ Mol^{-1}}];\ K_2 = 833{,}33.$$

Mit dem mittleren Wert $g = 0{,}1139$ [kg] folgt

$$g/K_1 = 46{,}3;\ 1/K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-3};\ g/K_1K_2 = 5{,}556 \cdot 10^{-2}.$$

Die Integration wurde mit den folgenden für 220 °C geltenden Zahlenwerten der Reaktionskonstanten durchgeführt:

$$\left.\begin{array}{lll} c_1 = 7 \cdot 10^{-3}; & \hat{c}_1 = 16{,}1; & a_x = 2{,}3 \cdot 10^3 \\ c_3 = 8{,}0; & \hat{c}_3 = 9{,}6 \cdot 10^2; & a_q = 1{,}2 \cdot 10^2 \\ c_5 = 0{,}5; & \hat{c}_5 = 1{,}5 \cdot 10^3; & a_\xi = 3{,}0 \cdot 10^3 \\ \tilde{c}_5 = 5{,}5; & & \\ c_7 = 1 \cdot 10^{-2}; & \hat{c}_7 = 5{,}0 \cdot 10^2; & a_\eta = 5{,}0 \cdot 10^4 \\ c_9 = 1{,}0; & \hat{c}_9 = 1{,}0 \cdot 10^2; & a_9 = 1{,}0 \cdot 10^2 \end{array}\right\} \quad (4)$$

Über die Dimensionen der Reaktionskonstanten vgl. 7. Mitteilung.

Über die Ermittelung der Reaktionskonstanten wurde mit Ausnahme von $\tilde{c}_5$ alles Notwendige bereits in Absatz 2 gesagt. Die wichtige Konstante $\tilde{c}_5$ wurde mit Hilfe der übrigen Konstanten auf Grund der Messungen von HERMANS[5] durch Integration des Systems (III) mit $\tilde{c}_5$ als Parameter ermittelt. Da die Reaktionen mit den geschätzten Konstanten c_7, $\hat{c}_7$ und c_9, $\hat{c}_9$ bis zeitlich über das Aminocapronsäuremaximum hinaus praktisch ohne Einfluß bleiben, ist somit der Wert von $\tilde{c}_5$, als ein den Voraussetzungen des Systems (III) entsprechender aus experimentellen Daten ermittelter Wert anzusehen.

Das System (III) wurde für zwei Hauptgruppen von Anfangswerten integriert. Die erste Hauptgruppe ergibt die Caprolactampolymerisation in Gegenwart von Wasser bei Abwesenheit von ε-Aminocapronsäure im Null-Zeitpunkt; die zugehörigen Anfangswerte sind:

$$X = G = H = s = n_1 = 0;\ W > 0. \quad (5)$$

Entsprechend unseren Meßreihen wurden für W u. a. die folgenden Fälle durchgerechnet:

$$W = 0{,}01;\ 0{,}02;\ 0{,}04;\ 0{,}06;\ 0{,}08. \quad (5a)$$

[15] Den angegebenen Gleichgewichtskonstanten entsprechen für λ und $\bar{P}$ annähernd die folgenden Gleichgewichtswerte: $\lambda = 0{,}9447$; $\bar{P} = 332$ für $W = 0{,}01$; 224 für $W = 0{,}02$; 153 für $W = 0{,}04$; 123 für $W = 0{,}06$; 106 für $W = 0{,}08$.

Die zweite Hauptgruppe von Anfangswerten ergibt die Caprolactampolymerisation in Gegenwart von ε-Aminocapronsäure bei Abwesenheit von freiem Wasser im Null-Zeitpunkt; die zugehörigen Anfangswerte sind:

$$\left.\begin{aligned} 1 > X = s = n_1 > 0 \\ W = n_1 \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Unseren Messungen entsprechend wurde der Fall $n_1 = 0{,}01$, also die

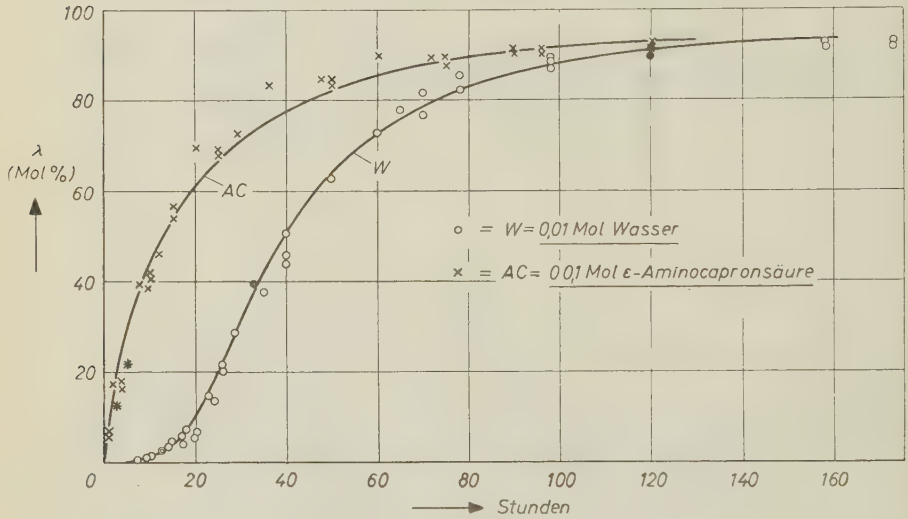


Abb. 2a

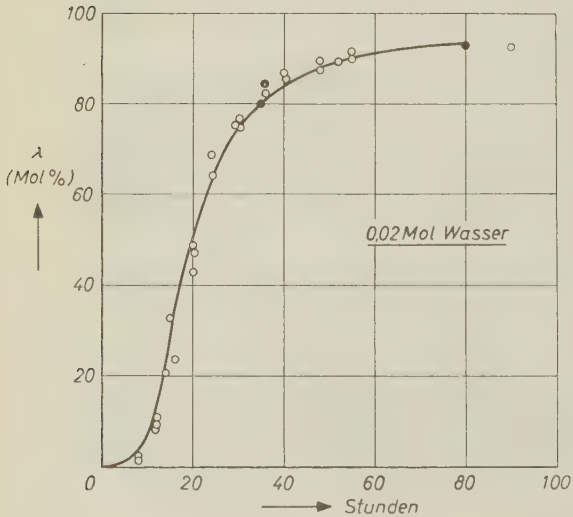


Abb. 2b

Abb. 2a–d. Meßpunkte (220°) und durch Integration des Systems (III) berechnete Gesamtlactamumsatz-Zeit-Funktionen $\lambda(t)$ für verschiedene Wassergehalte

Polymerisation von Caprolactam in Gegenwart von 0,01 Mol ε-Aminocapronsäure pro 0,99 Mol Lactam, durchgerechnet.

4. Integrationsergebnisse. Vergleich der Lösungsfunktionen des Systems (III) mit dem Experiment

In den Abb. 2 bis 8 sind die Integrationsergebnisse des vereinfachten Differentialgleichungssystems (III) für die Konstanten (4) und die

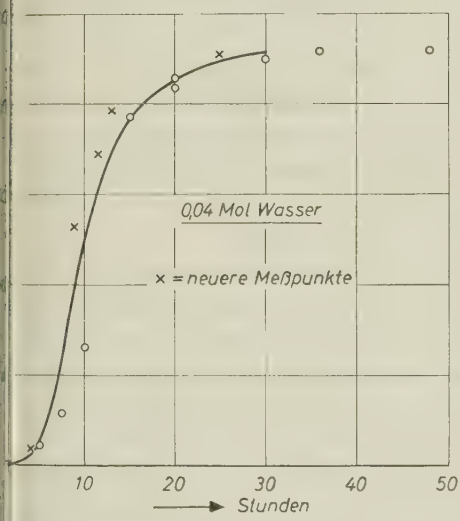


Abb. 2c

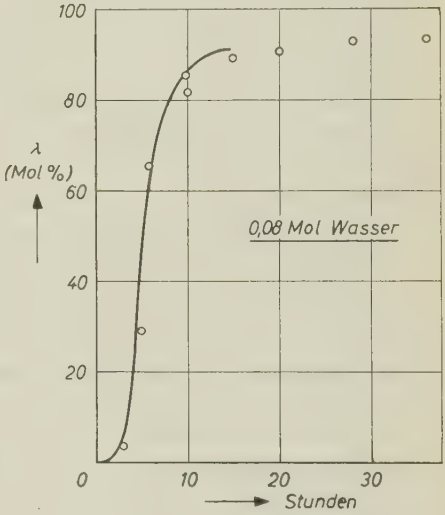


Abb. 2d

Anfangswerte (5) und (6) dargestellt; die eingetragenen Meßpunkte entsprechen den in der 5. Mitteilung angegebenen experimentellen Werten[16].

Der Vergleich zwischen Experiment und Theorie[17] ergibt eine über Erwarten gute Übereinstimmung über praktisch die gesamten Reaktionsbereiche, für sämtliche Einzelfunktionen und für alle durch-

[16] Für den Fall $W = 0{,}04$ sind einige neuere Meßwerte mit in die entsprechenden Abbildungen aufgenommen worden. Diese neueren Versuche sind in *p*-Dibrombenzoldampf (219 - 220 °C) durchgeführt worden, haben also eine kürzere Anheizzeit; vgl. hierzu 6. Mitteilung, F. Wiloth und W. Dietrich, Kolloid-Z. **143** (1955) 138.

[17] Die in den Abb. 2 und 6 eingetragenen Meßpunkte für λ und s entsprechen dem Lactamumsatz zu linearen Ketten und der mit diesem Umsatzwert erhaltenen Kettenzahl. Da bei der Theorie das Auftreten von Ringoligomeren nicht berücksichtigt ist, so liefert die Integration Umsatzwerte, die um den Ringoligomerengehalt größer sind als die eingetragenen Meßwerte. Entsprechen-

gerechneten Fälle. Die zeitlichen Verläufe der Aminocapronsäurekonzentrationen (Abb. 7), zu denen von uns selbst keine Messungen vorliegen, sind mit den Messungen von HERMANS[5] im Einklang. Damit ergibt sich der überraschende Befund, daß das Gesamtbild der Reaktion weit weniger durch Aktivitätseinflüsse bestimmt wird als zunächst erwartet wurde; offenbar liegt eine weitgehende gegenseitige Kompensation dieser Einflüsse vor. Aus den vorhandenen geringfügigen systematischen Abweichungen zwischen Experiment und Theorie kann auf bestimmte Auswirkungen vernachlässigter Aktivitätskoeffizienten nicht geschlossen werden, da einerseits bei den Messungen mit systematischen Einflüssen (z. B. Anheizzeit, Durchmischung) und gewissen systematischen Meßfehlern (z. B. bei der Polymerisationsgradbestimmung) gerechnet werden muß, und andererseits die Theorie vereinfachende Annahmen und einzelne durch direkte Messungen noch nicht ausreichend gesicherte Reaktionskonstanten enthält.

Die Ergebnisse der Berechnungen (Abb. 2 und 4) bestätigen unsere Aussage, daß dem Wasser eine eigentlich katalytische Funktion nicht zukommt, sondern daß das Wasser entsprechend unseren kinetischen Ansätzen als Reaktionsteilnehmer anzusehen ist. Die gegenteiligen Annahmen und Ansätze von SKURATOW[18] sind damit nicht zutreffend.

Bei den in den Abb. 6 wiedergegebenen Kettenzahlfunktionen ergibt die Theorie Kurven, die im Anfangsbereich gegen die Zeitabszisse konvex verlaufen, also die in der 5. Mitteilung aus chemischen Analysen gefundene und in der 6. Mitteilung durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigte „Schulter" nicht enthalten. Bei den analytisch gefundenen Kurven der 5. Mitteilung läßt sich diese Unstimmigkeit leicht erklären: Eine graphische Darstellung des berechneten $\bar{P}$-Verlaufes zeigt (Abb. 5), daß die Schulter durch die Theorie bei dem Verlauf von $\bar{P}$ geliefert wird. Da die $\bar{P}$-Extrapolation bei den in diesem Bereich recht unsicheren analytischen Meßpunkten mittels einer konvexen Kurve durchgeführt wurde, so mußte die Schulter im Anfangsverlauf der Kettenzahlkurven auftreten; ihre „Höhe" hängt von der zufälligen Lage der Extrapolationskurven für λ und $\bar{P}$ ab, ist also ziemlich belanglos. Bei den Leitfähigkeitsmessungen der 6. Mitteilung haben sich auch bei erneuter Nachprüfung, wobei ein Einfluß von Fremdionen besonders

---

des gilt für die Werte von s. Da der Ringoligomerengehalt etwa 1,8% beträgt, muß der erwähnte Sachverhalt im Spätstadium der Reaktion bei einem Vergleich der Meßpunkte mit den Integrationsergebnissen beachtet werden.

[18] S. M. SKURATOW und Mitarb. C. **1955**, 9580.

sorgfältig ausgeschlossen wurde, keine prinzipiell anderen Kurvenverläufe ergeben als früher. Für das abweichende Verhalten der Leitfähigkeitskurven von den durch die Integrationen erhaltenen Kettenzahlkurven kann eine befriedigende Deutung bisher nicht gegeben werden.

Betrachtet man die numerischen Ergebnisse[19] im einzelnen, so erkennt man, daß neben den Gleichgewichtskonstanten die Reaktionskonstanten c_1, $\hat{c}_1$ und c_3, $\hat{c}_3$ sowie c_5, $\hat{c}_5$ und $\tilde{c}_5$ die für den Reaktionsablauf maßgeblichen Konstanten sind. c_1, $\hat{c}_1$ und c_3, $\hat{c}_3$ bestimmen den Kettenzahlverlauf, c_5, $\hat{c}_5$ den Lactamumsatz; $\tilde{c}_5$ steuert zusammen mit c_1, $\hat{c}_1$ und c_5, $\hat{c}_5$ den Verlauf der Aminocapronsäurekonzentration und gewinnt dadurch einen maßgeblichen Einfluß auf den Charakter der Gesamtreaktion.

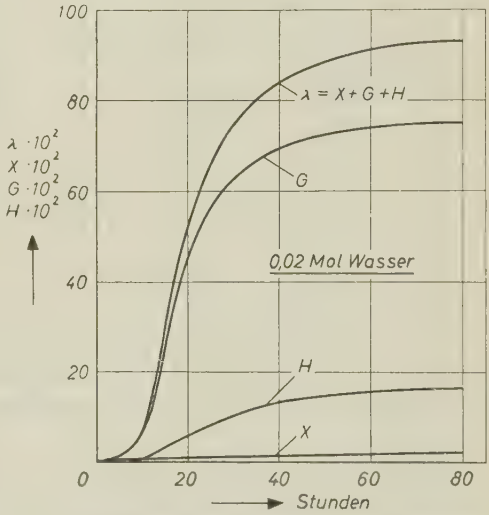


Abb. 3. Durch Integration d. Systems (III) berechnete Einzelanteile des Gesamtlactamumsatzes λ für $W = 0{,}02$. X = Lactamhydrolyse, G = Lactamanbau an Endgruppen, H = Lactameinbau in Kettenamidgruppen

In Abb. 3 sind die berechneten Anteile der einzelnen Lactamumsatzfunktionen (Lactamhydrolyse X, Lactamanbau G an Endgruppen und Lactameinbau H in Kettenamidgruppen) an dem Gesamtlactamumsatz λ für den Fall $W = 0{,}02$ dargestellt. Man erkennt, daß der durch das Primärsystem bewirkte Lactamumsatz X verschwindend klein ist und daß der Hauptanteil des Lactamumsatzes auf den Lactamanbau an Endgruppen entfällt. Erwartungsgemäß wirkt sich der Lactameinbau H in Kettenamidgruppen erst zeitlich oberhalb der s- und n_1-Maxima aus, so daß die geschätzten Konstanten c_7, $\hat{c}_7$ auf die Lage dieser Maxima ohne Einfluß bleiben. Ob die Reaktion ganz vernachlässigbar ist, kann daher wohl nur durch weitere experimentelle Untersuchungen in Gleichgewichtsnähe insbesondere über die Lactamrückbildung entschieden werden.

[19] Die numerischen Ergebnisse der Integrationen sollen in einer späteren Mitteilung gebracht werden.

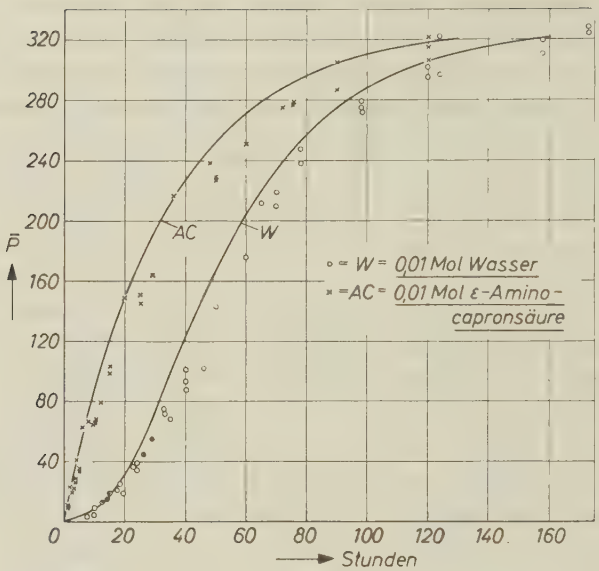

320
280
240
200
160
120
80
40
0
20
40
60
80
100
120
140
160
$\bar{P}$
Stunden
AC
W
o = W = 0,01 Mol Wasser
x = AC = 0,01 Mol ε-Amino-capronsäure

Abb. 4a

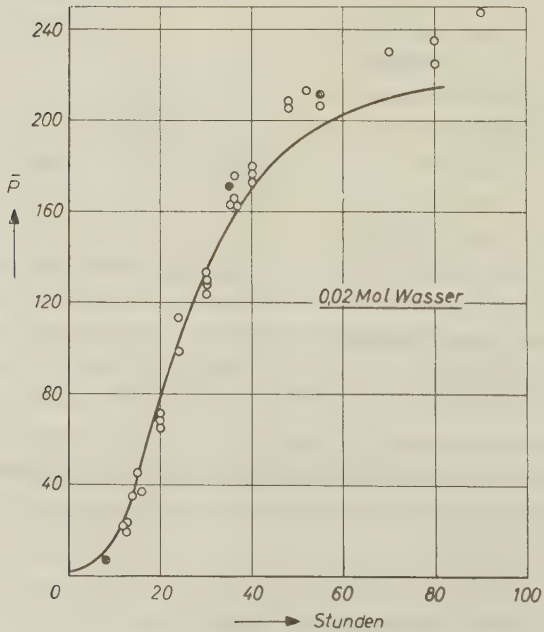

240
200
160
120
80
40
0
20
40
60
80
100
$\bar{P}$
Stunden
0,02 Mol Wasser

Abb. 4b

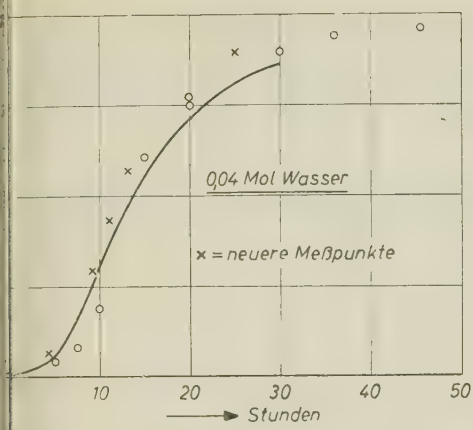


Abb. 4c

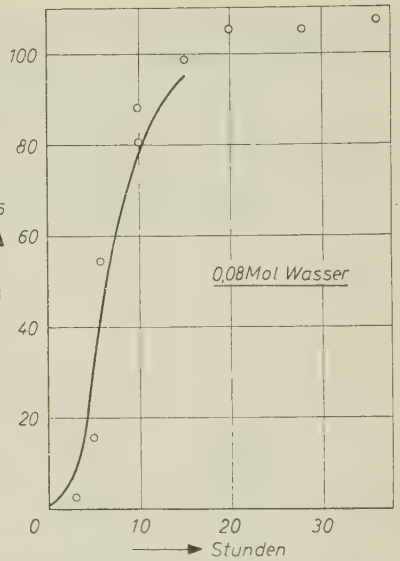


Abb. 4d

Abb. 4a–d. Meßpunkte (220°) und durch Integration des Systems (III) berechnete Polymerisationsgrad-Zeit-Funktionen $\bar{P}(t)$ für verschiedene Wassergehalte

Um einen Anhalt über die Änderung der molekularen Verteilung während der Reaktion zu gewinnen, wurde wie in der 8. Mitteilung das Verhältnis $n_1/n_{1,\,Norm}$ berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 8 dargestellt. Es zeigt sich, daß dieses Verhältnis bei allen durchgerechneten Fällen erwartungsgemäß nach Durchlaufen eines Minimums gegen 1 geht. Bei dem Fall $W = 0{,}01$ erreicht das Gemisch den Zustand der Normalverteilung nach der Theorie bei 60 Stunden Reaktionszeit, während dieser experimentell schon nach etwa 25 Stunden gefunden wurde[20]. Das braucht nicht notwendig einen Widerspruch zu bedeuten, da sich die Aussage der Theorie nur

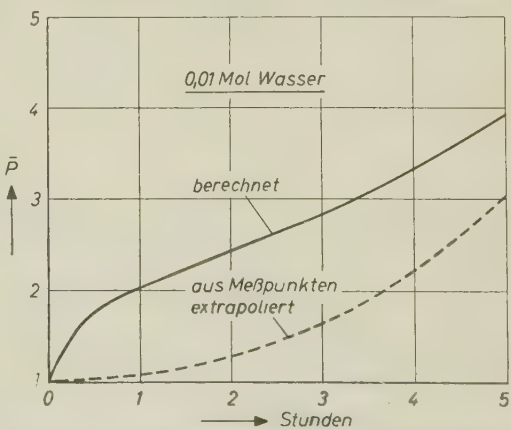


Abb. 5. Berechneter und aus Meßpunkten extrapolierter Polymerisationsgradverlauf im Anfangsbereich der Reaktion für 0,01 Mol Wasser pro Mol Lactam

[20] F. Wiloth, Makromolekulare Chem. 14 (1954) 156 (1. Mitt.).

auf die Anzahl der Aminocapronsäuremoleküle bezieht und da bei den vorliegenden Verhältnissen zu erwarten ist, daß sich das Gemisch als Ganzes bereits wesentlich früher in der Nähe einer Normalverteilung befinden wird als die Einzelanzahl der Aminocapronsäuremoleküle (Einfluß der Reaktion mit $\tilde{c}_5$).

Auf Grund des Ergebnisses, daß das System (III) mit den experimentell begründeten Konstanten (4) bei der Integration alle experimen-

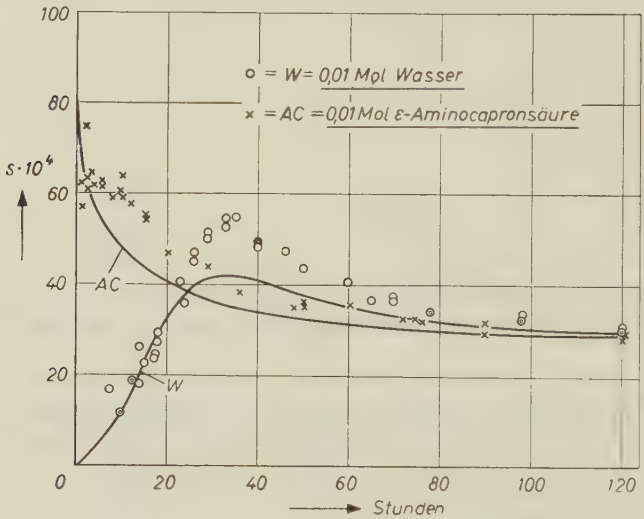


Abb. 6a

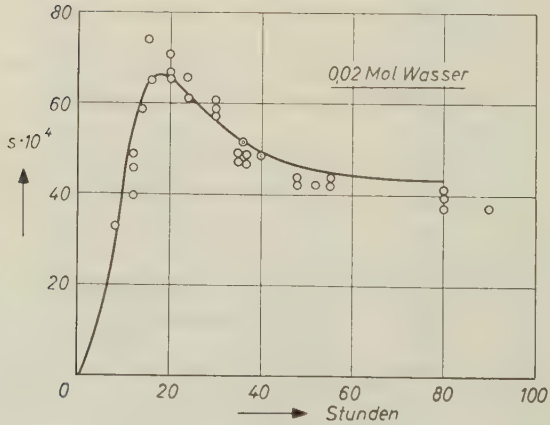


Abb. 6b

tellen Daten befriedigend erfüllt, gibt die durch das System (III) formulierte Vorstellung ein in allen Merkmalen zutreffendes Bild der

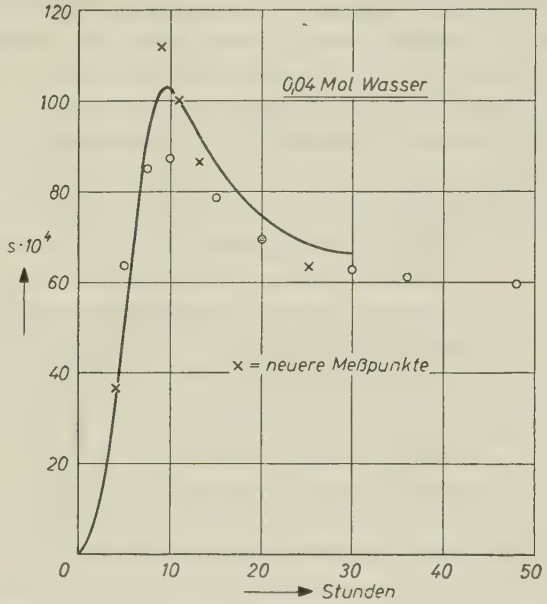


Abb. 6c

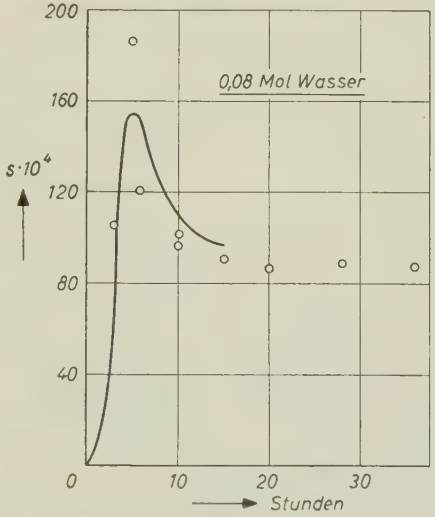


Abb. 6d

Abb. 6a–d. Meßpunkte (220°) und durch Integration des Systems (III) berechnete Kettenzahl-Zeit-Funktionen *s(t)* für verschiedene Wassergehalte

Caprolactampolymerisation mit Wasser. Damit kann der Reaktionsmechanismus dieser Art der Caprolactampolymerisation in seinen Grundzügen als aufgeklärt angesehen werden. Das erschlossene Reaktionsbild vermittelt darüber hinaus einen allgemeinen Einblick in die Natur kondensierender Ring-Ketten-Polymerisationen.

Die alte Frage, ob die Caprolactampolymerisation chemisch eine Kondensation oder eine Polymerisation ist, kann nunmehr dahingehend beantwortet werden, daß die Caprolactampolymerisation in Gegenwart von Wasser eine eigentümliche Doppelnatur besitzt: Die Lactamumsatzreaktion besteht in reversiblen Umamidierungspolymerisationen, von denen offenbar der Lactamanbau an Endgruppen die Hauptrolle spielt. Zu diesen Reaktionen parallel läuft eine reversible inter- und intramolekulare Endgruppenkondensation, durch welche der Verlauf der Gesamtmolekülzahl des Systems und damit des mittleren Polymerisationsgrades bestimmt wird. Charakteristisch für die Caprolactampolymerisation ist, daß sie eine nennenswerte Reaktionsgeschwindigkeit bzw. nennenswerte Polymerisationsgrade nicht erreicht, solange man nicht durch geeignete Zusätze Möglichkeiten zur Ausbildung ionogener Endgruppenkonfigurationen schafft. Hierin liegt die Bedeutung des Wassers als Reaktionsteilnehmer ebenso wie etwa die eines Zusatzes einer Aminosäure oder Oxysäure.

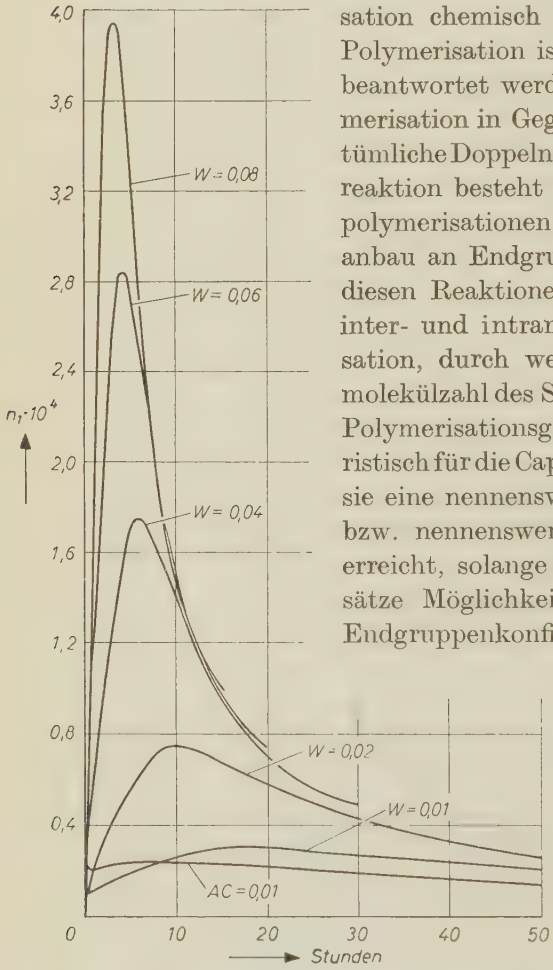


Abb. 7. Durch Integration des Systems (III) berechnete ε-Aminocapronsäure-Zeit-Funktionen $n_1(t)$ für verschiedene Wassergehalte

Ein Lactamumsatz an Endgruppen, sei es durch Umamidierungsreaktionen[21] oder durch radikalische Polyaddition[22], ist zur Deutung der Caprolactampolymerisation in der Literatur bereits

[21] K. HOSHINO und K. NOISIKI, J. Chem. Soc. Japan **63** (1942) 1170; K. HOSHINO und M. WATANABE, J. Chem. Soc. Japan **70** (1949) 27; M. OIWA

mehrfach herangezogen worden. Die radikalische Polyaddition von MATTHES ist chemisch betrachtet unbefriedigend. Sieht man, um der chemischen Erfahrung besser zu genügen, diese Polyaddition als eine Ionenreaktion an, so wird man zwangsläufig die Addition chemisch als Umamidierungsreaktion bezeichnen müssen. Durch unsere Integrationen haben wir gezeigt, daß der Lactamanbau an salzartigen Endgruppenkomplexen bei der Caprolactampolymerisation tatsächlich eine bevorzugte Rolle spielt. Zugleich aber hat die Integration gezeigt, daß

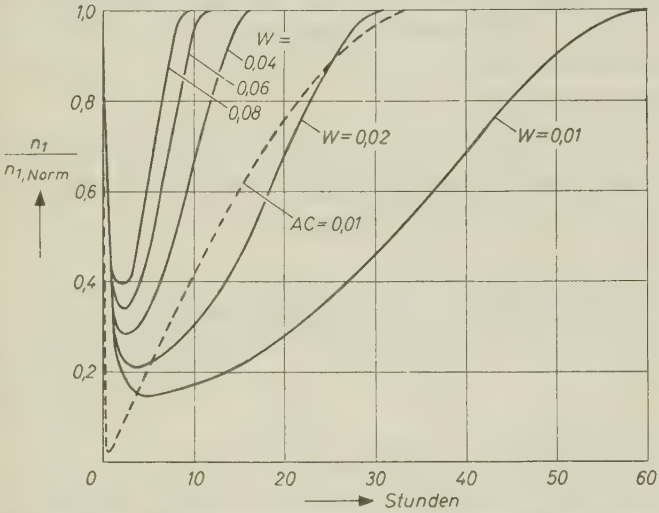


Abb. 8. Aus den Integralfunktionen des Systems (III) berechnete Werte $n_1/n_{1,Norm}$ für verschiedene Wassergehalte

erst die in der vorliegenden Arbeit vorgenommene Berücksichtigung der Sonderstellung der Aminocapronsäure zu einem reaktionskinetischen Differentialgleichungssystem führt, das auch bei seiner Integration allen experimentellen Befunden gerecht wird.

Ohne die sehr entgegenkommende Übernahme und die mit großem Arbeitsaufwand durchgeführten Untersuchungen und Integrationen[23] unserer Differentialgleichungssysteme durch das Institut für Praktische Mathematik (IPM) der TH. Darmstadt wäre ein so eindeutiger

C. 1954, 11208; H. YUMOTO, Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955) 94, 101; P. H. HERMANS, J. appl. Chem. 5 (1955) 493; F. WILOTH, 7. Mitteilung.

[22] A. MATTHES, Makromolekulare Chem. 5 (1950) 197; Chem. Technik 4 (1952) 129.

[23] Vgl. die nachfolgende 11. Mitteilung.

Vergleich von Theorie und Experiment, wie er in dieser Arbeit gebracht werden konnte, nicht möglich gewesen. Herrn Professor Dr. A. WALTHER, Direktor des IPM, sowie Herrn Professor Dr. J. DÖRR und Herrn H. BOTTENBRUCH seines Institutes möchten wir daher auch an dieser Stelle nochmals ganz besonders danken.

Von den uns aus dem Institut für Celluloseforschung der AKU in Utrecht (Holland) bekannt gewordenen Forschungsergebnissen über die Caprolactampolymerisation waren die Meßwerte über den Aminocapronsäureverlauf für die vorliegende Arbeit von wesentlicher Bedeutung. Für die uns darüberhinaus freundlichst übersandten Privatmitteilungen möchten wir Herrn Dr. P. H. HERMANS und seinen Mitarbeitern besonders danken.

Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit möchte ich dem Vorstand der „Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG.“. Wuppertal, auch an dieser Stelle danken.

Aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG.,
Werk Obernburg (Dr. E. Heisenberg)

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 103—119 (1957)

Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser

11. Mitteilung: Integration von reaktionskinetischen Differentialgleichungssystemen mit dem schwedischen elektronischen Rechenautomaten BESK

Von

H. Bottenbruch und W. Börsch-Supan

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 10. 2. 57)

Inhalt

1. Einleitung und Zusammenfassung. — 2. Mathematische Aufgabenstellung. — 3. Wahl geeigneter Schrittweiten für die numerische Integration. — 4. Der elektronische Rechenautomat BESK. — 5. Hinweise auf die praktische Programmierung.

1. Einleitung und Zusammenfassung

Die Differentialgleichungen der chemischen Reaktionskinetik sind im allgemeinen nichtlinear. Daher ist die mathematische Behandlung in allen über elementare Beispiele hinausgehenden Fällen äußerst schwierig. Das trifft insbesondere zu bei den hier betrachteten Differentialgleichungssystemen der ε-Caprolactam-Polymerisation. Sie wurden von F. Wiloth im Forschungsinstitut der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG (VGF, Dr. E. Heisenberg), Obernburg aufgestellt. Im Auftrage des VGF-Forschungsinstituts übernahm das Institut für Praktische Mathematik (IPM, Prof. Dr. A. Walther) der Technischen Hochschule Darmstadt seit der Jahreswende 1953/54 zusammen mit F. Wiloth (VGF) eine grundsätzliche Untersuchung des Problems. Dabei behandelte zunächst J. Dörr (IPM) das sogenannte Primärsystem, indem er die Bedeutung und den Einfluß der einzelnen Größen diskutierte und Methoden der praktischen Analysis heranzog[1]. Hierbei

[1] J. Dörr und F. Wiloth, Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser, 8. Mitteilung: Mathe-

zeigte sich, daß der Gebrauch von Tischrechenmaschinen zur erschöpfenden Untersuchung, namentlich bei komplizierten Fällen, nicht ausreicht. Einer der Reaktionspartner (Aminocapronsäure) befindet sich nämlich in einem quasistationären Gleichgewichtszustand und kehrt bei dessen Störung sehr rasch in ihn zurück. Deshalb muß man bei numerischer Integration sehr kurze Schritte verwenden. Die nähere mathematische Begründung geben wir in Abschnitt 3, der von mathematisch nicht tiefer interessierten Lesern nur überschlägig zur Kenntnis genommen zu werden braucht. Die numerische Integration des weiter unten angegebenen Differentialgleichungssystems (2) nach Runge-Kutta für verschiedene Konstanten und Anfangsbedingungen erfordert insgesamt etwa 25000 Schritte. Ein menschlicher Rechner würde dafür etwa 50000 Stunden, d. h. bei normaler Arbeitszeit reichlich 20 Jahre benötigen.

Zur Bearbeitung auf der Darmstädter Integrieranlage IPM-Ott reicht die Anzahl der vorhandenen Geräte zur Integration und Multiplikation nicht aus. Deshalb haben wir in den Jahren 1955 und 1956 mehrere der interessierenden Differentialgleichungssysteme mit dem schwedischen elektronischen Rechenautomaten BESK (Binär Elektronisk Sekvens Kalkylator, vgl. Abschnitt 4) in Stockholm numerisch integriert, der wegen seiner hohen Rechengeschwindigkeit hierfür besonders geeignet ist. Für die Überprüfung und Integration der Differentialgleichungssysteme hat F. Wiloth wertvolle Vorarbeit geleistet.

In der vorliegenden Arbeit besprechen wir unsere Vorgehensweise und zeigen so an einem typischen Beispiel den Gebrauch eines Rechenautomaten bei der mathematischen Bearbeitung chemischer Probleme. Die Herleitung der Differentialgleichungssysteme und die Diskussion der Resultate finden sich in früheren Mitteilungen dieser Reihe[1, 2].

Zur Durchrechnung von 25000 Runge-Kutta-Schritten für das System (2) benötigte BESK eine knappe Stunde. Die Niederschrift der Ergebnisse dauert weitere zweieinhalb Stunden. Die Formulierung der Aufgabenstellung in der „BESK-Sprache" erforderte eine erheblich längere Zeit. Diese sogenannte „Programmierung" umfaßt nicht nur

matische Behandlung eines kinetischen Primäransatzes zum Mechanismus der ε-Caprolactam-Polymerisation. Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 67—91.

[2] F. Wiloth, Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser, 10. Mitteilung: Vergleich experimenteller Daten mit den Integrationsergebnissen eines vervollständigten reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems. Z. physik. Chem. Neue Folge 11 (1957) 78.

die Übersetzung der mathematischen Formeln, sondern auch eine Reihe organisatorischer Maßnahmen, z. B. die Herstellung eines übersichtlichen Schriftbildes beim Ausschreiben der Ergebnisse durch den Rechenautomaten. In Abschnitt 5 geben wir einige Einzelheiten über diesen Teil der Arbeiten.

2. Mathematische Aufgabenstellung

Eines der von uns behandelten Differentialgleichungssysteme hat folgendes Aussehen[3]:

$$\begin{aligned}
\dot{x} + b\,x &= a + k_2 v + c_1 q - a\xi + c_1(x+\xi)\,(x-q),\\
\dot{\xi} &= c_5(1-x-\xi)\,(x-q) - k_6(v-q),\\
\dot{q} &= c_3(x-q)^2 - c_4(q+\xi)\,(W-x+q),\\
\dot{v} &= 2c_3(x-q)\,(x-v) - 2c_4(v-q)\,(W-x+q)\\
&\quad + c_9(q+\xi)(x-v) - c_9(x-q)(v-q) + c_5(1-x-\xi)(x-v).
\end{aligned} \tag{1a}$$

Die Anfangsbedingungen lauten

$$x(0) = \xi(0) = q(0) = v(0) = 0. \tag{1b}$$

Der numerischen Untersuchung wurden folgende Parameter zugrunde gelegt:

$$\begin{aligned}
&c_1 = 6, && k_2 = 200, && c_3 = 416, && c_4 = 0{,}52,\\
&c_5 = 0{,}50, && k_6 = 0{,}020833, && c_9 = 800, && W = 0{,}01.
\end{aligned} \tag{1c}$$

Außerdem ist

$$a = c_1 W = 0{,}06, \qquad b = (1+W)\,c_1 + k_2 = 206{,}06. \tag{1d}$$

Ein zweites der behandelten Differentialgleichungssysteme sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned}
\dot{X} &= (1 + a_x s)c_1\,[(1-\lambda)\,w - 46{,}3\cdot n_1],\\
\dot{G} &= (1 + a_\xi s)c_5\,[(1-\lambda)\,s - 0{,}05556\,(s-n_1)] + \tilde{c}_5(1-\lambda)n_1,\\
\dot{H} &= (1 + a_\eta s^2)c_7\,[(1-\lambda)\,\pi - 0{,}05556\,(\pi - s + n_1)],\\
\dot{s} &= \dot{X} - (1 + a_q s)c_3\,[s^2 - 0{,}0012\,\pi w],\\
\dot{n}_1 &= \dot{X} - \tilde{c}_5(1-\lambda)n_1 - (1 + a_\xi s)c_5(1-\lambda)n_1\\
&\quad + (1 + a_9 s)c_9\,[s(s-n_1) - \pi n_1]\\
&\quad - 2(1 + a_q s)c_3\,[s n_1 - 0{,}0012(s-n_1)w].
\end{aligned} \tag{2a}$$

$$\begin{aligned}
\lambda &= (X + G + H),\\
\pi &= (\lambda - s),\\
w &= (W - s).
\end{aligned} \tag{2b}$$

[3] Über die Bedeutung der verwendeten Symbole vergleiche F. Wiloth[2].

Die eingetragenen Zahlenwerte sind die Gleichgewichtskonstanten. Die Größen c_1, c_3, c_5, $\tilde{c}_5$, c_7, c_9 sowie a_x, a_ξ, a_η, a_q, a_9 sind andere Konstanten mit den Zahlenwerten

$$\begin{aligned} c_1 &= 0{,}007 & a_x &= 2300 \\ c_3 &= 8{,}0 & a_q &= 120 \\ c_5 &= 0{,}5 & a_\xi &= 3000 \\ \tilde{c}_5 &= 5{,}5 & a_\eta &= 50000 \\ c_7 &= 0{,}01 & a_9 &= 100. \\ c_9 &= 1{,}0 \end{aligned} \tag{2c}$$

Das System (2) wurde für verschiedene Anfangsbedingungen durchgerechnet.

J. Dörr hat das System (1) mit Tischrechenmaschinen numerisch integriert (unveröffentlicht). Die Rechnung auf BESK diente zur Bestätigung des von ihm angewendeten Integrationsverfahrens[1]. Die Ergebnisse der Integration des Systems (2) werden von F. Wilotte veröffentlicht und diskutiert[2].

3. Wahl geeigneter Schrittweiten für die numerische Integration

Die Integration der verschiedenen Differentialgleichungssysteme wurde nach den Formeln von Runge-Kutta[4] vorgenommen, da für dieses Integrationsverfahren ein fertiges Standardprogramm für BESK zur Verfügung stand. Zur Wahl passender Schrittweiten wurden die folgenden theoretischen Überlegungen angestellt.

a) Allgemeine Überlegungen

Bei der numerischen Integration einer Differentialgleichung ersetzt man diese durch eine passende finite Gleichung. Hierdurch entsteht ein systematischer Fehler, den wir Verfahrensfehler nennen wollen. Er hängt von der Schrittweite ab. Ist die Schrittweite zu groß, so wird der Verfahrensfehler zu groß, die numerische Näherung unterscheidet sich zu sehr von der wahren Lösung. Ist die Schrittweite zu klein, so wird der Rechenaufwand zu groß, ohne daß die Steigerung der Genauigkeit noch praktischen Nutzen bringt.

Zur Bestimmung einer passenden (optimalen) Schrittweite braucht man eine Abschätzung des Verfahrensfehlers. Eine für praktische

[4] Siehe etwa L. Collatz, Numerische Behandlung von Differentialgleichungen. Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, S. 26-35.

Zwecke brauchbare exakte Abschätzung ist im allgemeinen nur mit beträchtlichem Arbeitsaufwand zu erreichen. Dagegen kann man sich durch Näherungsbetrachtungen vielfach ausreichende Information über den Verfahrensfehler verschaffen.

Die Abweichungen von der exakten Lösung, die durch den finiten Lösungsprozeß entstehen, können durch die spezielle Natur des Differentialgleichungssystems im Laufe der fortschreitenden Integration zu stark anwachsenden Fehlern Anlaß geben[5]. Der Grund hierfür liegt darin, daß das Bündel von Lösungen, welche anfänglich der strengen Lösung eng benachbart sind, aber zu anderen Anfangsbedingungen gehören, beim Fortschreiten der unabhängigen Veränderlichen stark auffächert. Eine kleine Abweichung ist gleichbedeutend mit dem Übergang von der strengen Lösung auf eine benachbarte Lösung. Selbst wenn im Verlauf der weiteren Rechnung keine neuen Abweichungen hinzukämen, würde sich die erhaltene Lösung von der strengen schließlich erheblich unterscheiden. Hiernach benötigt man für das Studium der Fehlerfortpflanzung Auskünfte über sämtliche in einem gewissen Sinn „benachbarte" Lösungen. Sind die Abweichungen gegenüber der strengen Lösung hinreichend klein, so läßt sich das Verhalten dieser Abweichungen durch ein lineares Differentialgleichungssystem beschreiben, das mit Hilfe des Variationskalküls formuliert werden kann und deshalb das zugehörige Variations-Differentialgleichungssystem genannt wird[6]. Auch dieses System läßt sich im allgemeinen noch nicht streng lösen, da seine Koeffizienten nicht konstant sind und überdies die strenge Lösung des ursprünglichen Systems enthalten. Da nur die wesentlichen Züge der Fehlerfortpflanzung interessieren, ersetzt man die Koeffizienten durch Treppenfunktionen. Man erhält dann ein System mit stückweise konstanten Koeffizienten, wofür man in den einzelnen Konstanzintervallen mit Hilfe des e-Ansatzes charakteristische Exponenten zu bestimmen vermag. Ist keiner dieser Exponenten positiv, so braucht man ein rasches Anwachsen einmal entstandener Fehler nicht zu befürchten.

Trotzdem sind auch in einem solchen Falle manchmal sehr kurze Schrittweiten bei der Integration unvermeidlich. Dies erkennt man, wenn die Fehlerbetrachtungen noch etwas ausgedehnt werden. Bisher

---

[5] L. Collatz, Numerische Behandlung von Differentialgleichungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, S. 3.

[6] H. Rutishauser, Über die Instabilität von Methoden zur Integration gewöhnlicher Differentialgleichungen, Z. angew. Math. Phys. 3 (1952), 65—74.

wurde untersucht, welche Folgen eine einmal aufgetretene Abweichung hat, wenn man annimmt, daß anschließend die Differentialgleichung wieder streng erfüllt ist. Diese Annahme gilt aber nicht bei der Verwendung finiter Verfahren. Auch zu dem ersatzweise eingeführten finiten Rekursionssystem (Differenzengleichungssystem) gibt es eine Schar von Lösungen, aus der erst durch Wahl der Anfangsbedingungen eine spezielle Lösung herausgesucht wird. Zur Feststellung der Fortpflanzung eines einmal aufgetretenen Fehlers betrachtet man auch hier das Bündel benachbarter Lösungen und beschreibt es durch ein Variations-Rekursionssystem. Die Annahme stückweise konstanter Koeffizienten ermöglicht es, charakteristische Exponenten zu bestimmen und damit zu beurteilen, ob das Bündel auffächert oder nicht.

Die praktische Berechnung der charakteristischen Exponenten erfordert an sich die Kenntnis der exakten Lösung, zu welcher das betrachtete Lösungsbündel benachbart ist. Da man diese Lösung vor der Integration nicht kennt, ist man auch hier auf Hilfsbetrachtungen angewiesen, wenn man die charakteristischen Exponenten vorher berechnen oder wenigstens abschätzen will. Kennt man den Verlauf der Lösung näherungsweise, so wird man diese Näherung in die Variationsgleichungen einführen und in vielen Fällen hinreichend genaue Werte für die gesuchten charakteristischen Exponenten erhalten. Kennt man nur gewisse Schranken für die Lösung, so muß man gegebenenfalls im gesamten durch die Schranken abgesteckten Bereich charakteristische Exponenten berechnen oder abschätzen.

Macht man die Annahme stückweise konstanter Koeffizienten beim Variations-Rekursionssystem mit gleichen Zahlenwerten wie beim Variations-Differentialgleichungssystem, so besteht zwischen den charakteristischen Exponenten beider Systeme eine leicht übersehbare Beziehung, die es erlaubt, von den Exponenten des einen Systems auf die Exponenten des anderen Systems zu schließen[7]. Für das von uns verwendete Runge-Kutta-Verfahren hat diese Beziehung die Form

$$w = ln\left(1 + z + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} + \frac{z^4}{4!}\right),$$

wobei gilt

$$w = \beta h, \qquad z = \alpha h.$$

[7] Siehe etwa J. H. M. Gurk und M. Rubinoff, Numerical Solution of Differential Equations, Proc. Eastern Joint Computer-Conference, Dec. 1954, Amer. Inst. Electr. Engrs. New York, S. 58—64.

Dabei ist h die Schrittweite, α ein charakteristischer Exponent des Variations-Differentialgleichungssystems und β der entsprechende charakteristische Exponent des Variations-Rekursionssystems.

Die Beziehung zwischen w und z ist für reelle z in Abb. 1 dargestellt. Man sieht, daß für $z < -2{,}8$ die Größe w positiv wird. Obwohl also bei der Differentialgleichung ein Bündel benachbarter Lösungen sich mit fortschreitender unabhängiger Veränderlicher stark zusammenzieht,

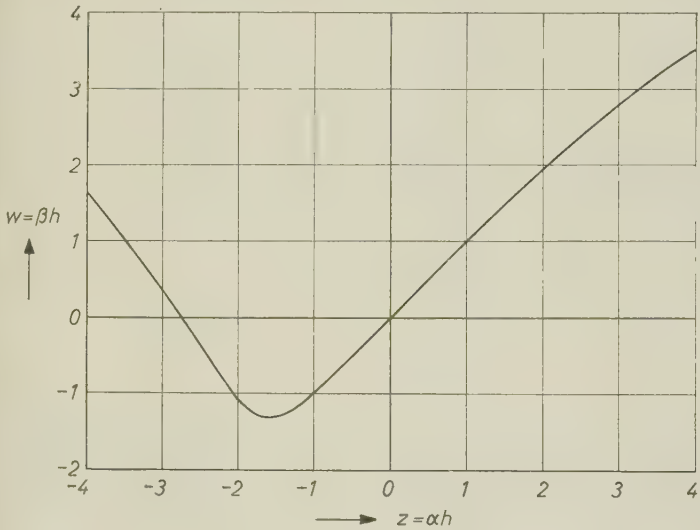


Abb. 1

fächert das entsprechende Bündel benachbarter Lösungen des finiten Systems bei $z < -2{,}8$ rasch auf. In diesem Fall kann nicht erwartet werden, daß eine Lösung des finiten Systems die gesuchte Lösung der Differentialgleichung näherungsweise richtig wiedergibt. Die Schrittweite h muß also der Bedingung

$$h < \frac{2{,}8}{max\,|\alpha|} \tag{3}$$

genügen, wobei α alle negativen charakteristischen Exponenten des Variations-Differentialgleichungssystems durchläuft.

Die Betrachtung der Variationssysteme und ihrer charakteristischen Exponenten liefert zunächst nur notwendige Bedingungen für die Wahl der Schrittweiten, weil nur das Verhalten der benachbarten Lösungen zu einer ausgezeichneten Lösung bei Differentialgleichungs-

system und Rekursionssystem verglichen, nicht aber der Unterschied zwischen der numerischen Näherung und der strengen Lösung untersucht wird.

b) Anwendung auf die Systeme (1) und (2)

Die Berechnung der charakteristischen Exponenten wurde bei den vorliegenden Differentialgleichungen dadurch erleichtert, daß der Verlauf der Lösungen aus Experimenten und aus der rechnerischen Vorarbeit von F. Wiloth in großen Zügen bekannt war. Es zeigte sich, daß sämtliche charakteristischen Exponenten negativ sind. Ein Auffächern der Lösungen des Differentialgleichungssystems liegt also nicht vor. Einer der charakteristischen Exponenten hat aber einen sehr großen Absolutbetrag. Damit auch für diesen noch die Bedingung (3) erfüllt ist, muß h sehr klein gewählt werden.

Der absolut größte negative charakteristische Exponent ist bei System (1) $\alpha_1 = -b = -206{,}06$ für kleine Werte von x. Damit ergibt sich für die Schrittweite h die Bedingung

$$h < \frac{2{,}8}{206{,}06} \approx 0{,}014\,.$$

Alle übrigen hier nicht weiter besprochenen Schrittweitenbedingungen sind in unserem Fall viel schwächer als diese Bedingung und damit automatisch miterfüllt. Wir haben es daher besonders leicht, eine optimale Schrittweite anzugeben. Für das System (1) hat J. Dörr[1] schon auf andere Weise eine Schrittweitenbedingung aufgestellt, welche größenordnungsmäßig mit unserer Bedingung übereinstimmt. Das System (1) wurde auf BESK integriert mit den Schrittweiten $h = 2^{-7} \approx 0{,}008$ und $h = 2^{-8} \approx 0{,}004$. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1. Zum Vergleich sind bisher unveröffentlichte Werte beigefügt, die nach dem von J. Dörr[1] angegebenen Verfahren der „partiellen Integration" mit folgenden Schrittweiten auf Tischrechenmaschinen berechnet worden sind:

$$h = \frac{1}{4} \quad \text{bis} \quad t = 15\,,$$

$$h = \frac{1}{8} \quad \text{bis} \quad t = 21\,,$$

$$h = \frac{1}{12} \quad \text{bis} \quad t = 29\,.$$

Die geringen Abweichungen sind nicht auf die Ungenauigkeit des Verfahrens von J. Dörr zurückzuführen, sondern wohl darauf, daß $-b$

für größere x nicht hinreichend nahe beim absolut größten negativen charakteristischen Exponenten α_1 liegt.

Tabelle 1. *Werte von x, ξ, q, v*

t	gerechnet auf BESK mit $h = 2^{-7}$	gerechnet auf BESK mit $h = 2^{-8}$	gerechnet mit partieller Integration
	x	x	x
2	0,0007626	0,0007625	0,0007644
10	0,0046491	0,0046488	0,0046639
20	0,0179349	0,0179344	0,0180829
28	0,0382662	0,0382689	0,0387002
	ξ	ξ	ξ
2	0,0004419	0,0004419	0,0004444
10	0,0041891	0,0041890	0,0041996
20	0,0124976	0,0124973	0,0125464
28	0,0216591	0,0216866	0,0217942
	q	q	q
2	0,0001719	0,0001718	0,0001726
10	0,0033240	0,0033237	0,0033348
20	0,0157494	0,0157489	0,0158841
28	0,0354552	0,0354575	0,0358686
	v	v	v
2	0,0004820	0,0004819	0,0004837
10	0,0043951	0,0043948	0,0044091
20	0,0177174	0,0177169	0,0178639
28	0,0380792	0,0380820	0,0385123

Auch für das System (2) wurden vor der Integration auf BESK Überlegungen über die Schrittweite angestellt. Die letzte Gleichung von System (2) läßt sich schreiben in der Form

$$\dot{n}_1 = -pn_1 + r\,, \tag{4}$$

wobei p und r unabhängig von n_1 sind. Eine nähere Untersuchung des Systems (2) ergibt dann, daß der absolut größte negative charakteristische Exponent ungefähr gleich $-p$ ist, so daß die Schrittweitenbedingung lautet

$$h < \frac{2{,}8}{p}\,. \tag{5}$$

Da sich p mit fortschreitendem Reaktionsverlauf stark ändert, wählt man zweckmäßig eine veränderliche, möglichst große, aber der Un-

gleichung (5) genügende Schrittweite h. Die Veränderung der Schrittweite wurde dem Rechenautomaten selbst übertragen, wie in Abschnitt 5d näher beschrieben wird.

4. Der elektronische Rechenautomat BESK

Der Stockholmer Rechenautomat BESK[8] ist ein programmgesteuerter, rein dual und parallel arbeitender Ziffernrechner. Er besitzt zwei verschiedene Speicher, einen Schnellspeicher und einen Zusatzspeicher. Der Schnellspeicher besteht aus elektrostatischen Speicherröhren (Williams-Röhren) und ist unterteilt in 512 Zellen[9]. Jede Speicherzelle faßt ein „Wort", d. h. eine Zahl (bestehend aus Vorzeichen und 39 Dualziffern entsprechend etwa 12 Dezimalziffern) oder zwei Befehle. Die in einer Zelle des Schnellspeichers gespeicherte Information ist innerhalb weniger Mikrosekunden verfügbar. Als Zusatzspeicher besitzt BESK eine Magnettrommel, auf der 8192 Wörter in 256 Spuren mit je 32 Wörtern gespeichert werden können. Die Verbindung der Magnettrommel mit dem übrigen Rechenautomaten ist beschränkt auf die Möglichkeit, ganze Trommelspuren zwischen der Trommel und einem beliebigen Block von 32 aufeinanderfolgenden Zellen im Schnellspeicher hin- und herzutransportieren. Man muß dabei im Mittel 10 ms, im Höchstfall 20 ms warten, bis der Anfang einer Trommelspur gefunden ist. Die Übertragung einer Spur dauert dann weitere 20 ms, nämlich die Zeit für eine Trommelumdrehung.

Die Eingabe von Befehlen und Zahlen erfolgt durch Lochstreifen über einen dielektrischen Lochstreifenabtaster mit einer Geschwindigkeit von 40 Wörtern je Sekunde. Die Ausgabe von Information ist möglich über eine elektrische Schreibmaschine oder einen Lochstreifenstanzer und dauert je „Zeichen" etwa 0,1 s[10]. Ein Zeichen ist entweder eine Ziffer des Sechzehnersystems oder eines von gewissen Zusatzzeichen. Die 16 Zeichen für die Ziffern des Sechzehnersystems (Sedezimalziffern) sind die zehn Ziffern 0 bis 9 und die sechs Buchstaben von A bis F. Eine Sedezimalziffer hat vier Dualziffern, beispielsweise ist 0101 = 5 und 1101 = D (entsprechend der dezimalen 13).

[8] Eine Beschreibung von BESK in deutscher Sprache gibt W. Händler: BESK, die schwedische elektronische Rechenmaschine. Bericht Nr. 10 der Hauptabteilung Forschung des NWDR, 1956.

[9] Im September 1956 ist der Williams-Röhrenspeicher durch einen Ferritkernspeicher für 1024 Worte ersetzt worden.

[10] Seit September 1956 können mit einem Schnellstanzer 140 Zeichen je Sekunde gestanzt werden.

Zusatzzeichen sind Plus, Minus, Komma, Stern, Unterstreichung, Punkt, Zwischenraum, Wagenrücklauf.

Das Rechenwerk besitzt drei Register, das sind besondere Vorrichtungen zum Speichern von Zahlen. Diese drei Register AC (Akkumulator), MR (Multiplikator) und MD (Multiplikand) haben etwa die Funktionen von Ergebniswerk, Multiplikatorwerk und Einstellwerk bei einer Tischrechenmaschine, beispielsweise vom Typ Madas.

Die Funktionen des Rechenwerkes und die Verbindung zwischen Speicher und Rechenwerk werden durch das Kommandowerk gesteuert. Es führt Befehle aus, die als 20stellige Dualzahlen bzw. fünfstellige Sedezimalzahlen verschlüsselt sind. Die ersten 3 sedezimalen Ziffern geben die Nummer der Speicherzelle an, welche bei Ausführung der Operation mit dem Rechenwerk in Verbindung steht. Die letzten beiden Ziffern bestimmen die Art der auszuführenden Operation. Die Befehle stehen ebenso wie die Zahlen im Speicher und werden von dort der Reihe nach vom Kommandowerk abgerufen.

In Tab. 2 Seite 113 sind 7 verschiedene Befehle aufgeführt, die zum Verständnis des Ausschnittes aus dem Detailprogramm in Abschnitt 5 benötigt werden.

Addition, Subtraktion, Speichern und Sprung dauern 56 μs, Multiplikation und Division dauern 364 μs. Länger dauern, wie schon erwähnt, die Lese-, Schreib- und Trommelübertragungsoperationen, während derer das Rechenwerk blockiert ist.

Die Zahlen werden mit festem Komma dargestellt und verarbeitet. Das Komma liegt vor der ersten Dualziffer. Deshalb muß der Absolutwert aller eingegebenen und im Laufe der Rechnung auftretenden Zahlen kleiner als eins sein.

Tabelle 2. *Einige wichtige BESK-Befehle*

Als Variable für 3-stellige Sedezimalziffern von 000 bis 3FF nehmen wir n. Die Zahl, die vor Ausführung der Operation in Zelle Nummer n steht, nennen wir $\langle n \rangle$.

n	70	Lösche AC. Übertrage $\langle n \rangle$ in AC
n	30	Addiere $\langle n \rangle$ zu AC
n	2B	Subtrahiere $\langle n \rangle$ von AC
n	31	Lösche Zelle Nummer n. Übertrage Zahl aus AC in Zelle Nummer n
n	68	Lösche MR. Übertrage $\langle n \rangle$ in MR
n	63	Lösche AC. Multipliziere $\langle n \rangle$ mit Zahl in MR und bringe das Ergebnis in AC
k	04	Multipliziere Zahl in AC mit 2^{-k} $(0 \leqq k < 2^6)$
k	05	Multipliziere Zahl in AC mit 2^k $(0 \leqq k < 2^6)$.

5. Hinweise auf die praktische Programmierung

a) Verwendung von Standardprogrammen

Einige der von uns benötigten Teilprogramme sind bereits bei BESK als „Standardprogramme" vorhanden, und zwar:

1. Programm zur Eingabe von Programmen.
2. Programm zur Eingabe von Dezimalzahlen und zu ihrer Umwandlung ins Dualsystem.
3. Programm zur Umwandlung einer Dualzahl in eine Dezimalzahl und zur Ausschrift der Dezimalzahl.
4. Programm zur Durchführung eines Runge-Kutta-Schrittes bei Systemen gewöhnlicher Differentialgleichungen.

Neu anzufertigen waren:

1. Schreibprogramm, welches die Ergebnisse in der gewünschten Form und an den gewünschten Zeitpunkten ausschreibt.
2. Programm für die Berechnung der Werte $h \cdot \dot{X}$, $h \cdot \dot{G}$, ... aus den Funktionswerten X, G, ...
3. „Hauptprogramm", welches die Verbindung der einzelnen Programmteile organisiert.

b) Normierung der Gleichungen

Am Schluß von Abschnitt 4 wurde schon erwähnt, daß alle auftretenden Zahlen absolut kleiner als 1 sein müssen. Die Gleichungen zur Berechnung der Größen $h \cdot \dot{X}$, $h \cdot \dot{G}$, ... werden deshalb entsprechend umgeschrieben. Da die Größenordnung der auftretenden Variablen aus Experimenten bereits bekannt ist, bereitet dies in unserem Falle keine Schwierigkeiten. Hätte man eine Rechnung durchzuführen, bei der man die Größenordnung der auftretenden Zahlen nicht kennt, so würde man zweckmäßig mit gleitendem Komma rechnen. Hierfür liegen bei BESK Standardprogramme vor, die aber die Rechengeschwindigkeit um den Faktor 7 herabsetzen.

Als Beispiel für unser Vorgehen geben wir hier die „normierte Schreibweise" für die erste Gleichung des Systems (2) an:

$$h\dot{X} = \Big[\{2^{-8} + (a_x \cdot 2^{-14})\,(s \cdot 2^6)\}\,(c_1 \cdot 2^3)\left\{\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda}{2}\right)(2^2\,(W - s))\right\} - \{2^{-8} + (a_x \cdot 2^{-14})\,(s \cdot 2^6)\}\,(c_1 \cdot 2^3)\,\{(46{,}3 \cdot 2^{-7})\,(n_1 \cdot 2^8)\}\Big]\, h \cdot 2^4 . \quad (6)$$

Die Faktoren 2^α, die in dieser Gleichung auftreten, nennt man Skalenfaktoren. Man könnte ebensogut Faktoren der Form 10^β oder beliebige Konstanten nehmen. Zweierpotenzen empfehlen sich aber in einer

Dualmaschine, da Multiplikationen mit ihnen besonders schnell durch bloßes Verschieben vonstatten gehen. In vielen Fällen wählt man auch Skalenfaktoren größer als 1, um allzu große Genauigkeitsverluste zu verhindern.

Wenn man die Klammern auflöst und die Zweierpotenzen zusammenfaßt, ergibt sich wieder die erste Gleichung (2). Dabei ist vorausgesetzt und aus Messungen bekannt:

$$|s| < 2^{-6},$$
$$|n_1| < 2^{-8},$$
$$|w| < 2^{-2}.$$

Statt der Konstanten a_x, c_1 und 46,3 speichern wir die Konstanten $a_x \cdot 2^{-14}$, $c_1 \cdot 2^3$ und $46{,}3 \cdot 2^{-7}$. Alle Ausdrücke in der Gleichung (6), die durch Klammern zusammengefaßt sind, bleiben absolut kleiner als 1, und bei der Ausführung der Rechnung gehen keine wesentlichen Stellen verloren.

c) Detailprogrammierung

Wir können hier nur einen Auszug aus dem vollständigen Detailprogramm bringen (Tab. 4), wobei nur die in Tab. 2 Seite 113 angegebenen Befehle gebraucht werden. Außerdem benötigen wir die Nummern der Zellen, in denen die benutzten Größen stehen. Der erforderliche Auszug aus der Speichertabelle ist in Tab. 3 angegeben. In der Spalte „Bemerkungen" in Tab. 4 stehen bei denjenigen Befehlen, welche den Inhalt von Speicherzellen verändern, die Nummer der Speicherzelle und ihr Inhalt nach Ausführung des Befehls.

Das gesamte Programm zur Berechnung der Werte $h \cdot \dot{X}$, $h \cdot \dot{G}$, ... umfaßt etwa 220 Befehle. Die Zeit für Schreiben, Lochen und Prüfen eines solchen Programmes beträgt etwa 3 Tage.

d) Automatische Bestimmung der maximal möglichen Schrittlänge durch *BESK*. Ausschrift der Ergebnisse

Nach den Ausführungen in Abschnitt 3 muß die Schrittweite h der Bedingung

$$h < \frac{2{,}8}{p} \tag{5}$$

genügen. Wir schrieben ein Programm, nach welchem BESK h so wählt, daß $h < \frac{1{,}6}{p}$ gilt. Einigemal wurde zum Vergleich mit $h < \frac{1}{p}$ gerechnet.

Tabelle 3. *Auszug aus der Speichertabelle*

Speicherzelle	Inhalt	Speicherzelle	Inhalt
040	$a_x \cdot 2^{-14}$	398	$h \cdot \dot{X}$
042	0,5	3B6	X
044	$c_1 \cdot 2^3$	3B8	G
046	$46{,}3 \cdot 2^{-7}$	3BA	H
074	W	3BC	s
076	h	3BE	n_1
33C	Verschiedene		
33E	Zwischenergebnisse		

Tabelle 4. *Auszug aus dem Detailprogramm*

Befehl	Inhalt von AC nach Ausführung des Befehles	Bemerkungen	
3B6 70	X		
001 04	$\frac{1}{2} \cdot X$		
33E 31		33E	$\frac{1}{2} \cdot X$
3B8 70	G		
001 04	$\frac{1}{2} G$		
33E 30	$\frac{1}{2} \cdot G + \frac{1}{2} \cdot X$		
33E 31		33E	$\frac{1}{2} \cdot X + \frac{1}{2} \cdot G$
3BA 70	H		
001 04	$\frac{1}{2} H$		
33E 30	$\frac{1}{2} \cdot X + \frac{1}{2} \cdot G + \frac{1}{2} H$		
33E 31		33E	$\frac{1}{2} \cdot \lambda$
042 70	$\frac{1}{2}$		
33E 2B	$\frac{1}{2} - \frac{\lambda}{2}$		
33E 31		33E	$\frac{1}{2} \cdot (1 - \lambda)$
074 70	W		
3BC 2B	$W - s$		
002 05	$2^2 \cdot (W - s)$		
33C 31		33C	$2^2 (W - s)$
33E 68		MR	$\frac{1}{2} (1 - \lambda)$
33C 63	$2^2 (W - s) \cdot \frac{1}{2} (1 - \lambda)$		

usw.

Tabelle 5. *Vergleich verschiedener Integrationsverfahren*

t	$\lambda^{(1)}$	$\lambda^{(2)}$	$\lambda^{(3)}$	$s^{(1)}$	$s^{(2)}$	$s^{(3)}$	$n_1^{(1)}$	$n_1^{(2)}$	$n_1^{(3)}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,000755	0,000801	0,000769	0,000362	0,000356	0,000360	0,000066	0,000070	0,000071
2	0,002768	0,002801	0,002774	0,000971	0,000958	0,000967	0,000099	0,000103	0,000103
5	0,051050	0,050237	0,050977	0,005119	0,005072	0,005119	0,000172	0,000173	0,000173
10	0,505671	0,503719	0,505299	0,010298	0,010305	0,010287	0,000138	0,000138	0,000138
15	0,765968	0,765546	0,765498	0,008613	0,008626	0,008606	0,000095	0,000094	0,000094
20	0,854384	0,854320		0,007477	0,007477		0,000070	0,000070	
25	0,893727	0,893744		0,006907	0,006913		0,000056	0,000056	
30	0,914465	0,914496		0,006624	0,006628		0,000048	0,000048	

Oberer Index (1): gerechnet mit System (2) in ursprünglicher Form, Schrittweite $h < \frac{1,6}{p}$.

Oberer Index (2): gerechnet mit System (2), letzte Differentialgleichung jedoch ersetzt durch $n_1 = \frac{r}{p}$, Schrittweite $h < \frac{1,6}{p}$.

Oberer Index (3): gerechnet mit System (2), letzte Differentialgleichung jedoch ersetzt durch $n_1 = \frac{r}{p}$, Schrittweite $h = 0,5$.

Im Falle (1) und (2) ändert sich die Schrittweite zwischen 0,05 und 0,125.

Dabei ergab sich Übereinstimmung in sämtlichen ausgeschriebenen sieben Ziffern. Weitere Angaben, wie h durch BESK selbst festgelegt wird, folgen weiter unten.

Um durch Schreiben unnötiger Zwischenergebnisse keine kostbare Maschinenzeit zu verschwenden, wählten wir die Zeitpunkte, an denen die interessierenden Größen ausgeschrieben wurden, sehr sorgfältig. Dazu gaben wir in BESK eine kleine Tabelle ein mit den Zahlen

$$T_0, \Delta t_0, T_1, \Delta t_1, T_2, \Delta t_2, T_3, \ldots \quad .$$

Sie wurde von einem zu diesem Zwecke hergestellten Schreibprogramm wie folgt interpretiert: Schreibe von T_0 bis T_1 in Zeitabständen von Δt_0, schreibe von T_1 bis T_2 in Zeitabständen von Δt_1, usw. Die Schrittlänge h muß im Intervall T_i bis T_{i+1} ein Teiler von Δt_i sein.

Es besteht demnach für BESK die Aufgabe, ein möglichst großes h zu finden, welches kleiner als $\frac{1{,}6}{p}$ und Teiler von Δt_i ist. Um das Programm nicht mit zu vielen organisatorischen Maßnahmen zu belasten, vereinfachten wir die Aufgabe folgendermaßen: Vor Beginn der Rechnung gaben wir eine Liste von erlaubten Schrittweiten h_k für $k = 1, 2, \ldots, 5$ in BESK ein, wobei für alle i und k galt: h_k teilt Δt_i. Das Programm hatte dann nur noch dafür zu sorgen, daß von diesen h_k das größte gewählt wird, welches der Bedingung $h_k < \frac{1{,}6}{p}$ genügt.

Das Programm zur Bestimmung der größtmöglichen Schrittweite und zur Kommandierung der Ausschrift besteht aus 240 Befehlen. Hinzu treten die 46 Befehle des auf Seite 114 unter 3. erwähnten Standardprogramms. Die Zeit für Vorüberlegungen und für das Schreiben, Lochen und Prüfen des Programmes betrug etwa 8 Tage.

Die Methode der partiellen Integration nach J. Dörr[1] wurde in System (2) nicht verwendet, weil sie zu unübersichtlichen Formeln führt, welche die Vorbereitung und Programmierung belasten. Es wurden aber einige Fälle gerechnet unter Berücksichtigung nur des ersten Gliedes in der von J. Dörr angegebenen Reihe. Das heißt, wir rechneten mit $n_1 = \frac{r}{p}$. Der mathematische Näherungsansatz $n_1 = \frac{r}{p}$ bedeutet reaktionskinetisch, daß die Aminocapronsäure als Arrheniusscher Zwischenstoff angesehen und die Reaktion bezüglich der Aminocapronsäure nach dem Bodenstein-Verfahren als quasi-stationär be-

handelt wird[11, 12]. Die Ergebnisse dieser Rechnungen finden sich für zwei Schrittweiten in Tab. 5 zum Vergleich den Werten gegenübergestellt, die mit dem vollständigen Differentialgleichungssystem (2) berechnet sind. Die bei etwas größeren Reaktionszeiten voll befriedigende Übereinstimmung beweist die Anwendbarkeit des Näherungsansatzes $n_1 = \frac{r}{p}$, dessen Bedeutung hier darin liegt, daß er erhebliche größere Schrittweiten gestattet.

Die vorliegende Arbeit kam zustande einmal durch gute Zusammenarbeit von Chemikern und Mathematikern, zum anderen durch den Einsatz eines Rechenautomaten, der stumpfsinnige Rechenarbeit abnimmt und durch seine hohe Leistungsfähigkeit ein großzügiges Arbeiten ermöglicht.

Wir danken Herrn Professor Dr. A. Walther für die Förderung unserer Arbeiten, Herrn Professor Dr. J. Dörr für Ratschläge während der Durchführung der Aufgabe, den Direktoren von Mathematikmaskinnämnden in Stockholm Herrn S. Comét und Herrn G. Hävermark sowie ihren Mitarbeitern für Hilfe bei der Arbeit mit dem Rechenautomaten BESK.

Herrn Dr. F. Wiloth (VGF) danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit, für die von ihm geleisteten Vorarbeiten und für das freundschaftliche Zusammenwirken. Dank gebührt ferner dem von Herrn Dr. E. Heisenberg geleiteten VGF-Forschungsinstitut für die Unterstützung der Arbeit und dem Vorstand der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG für die Genehmigung zur Veröffentlichung.

Institut für Praktische Mathematik (IPM)
der Technischen Hochschule Darmstadt

---

[11] M. Bodenstein, Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten, Z. physik. Chem. **85** (1913) 329-397.

[12] J. A. Christiansen und H. A. Kramers, Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, Z. physik. Chem. **104** (1923) 451-471.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 120—135 (1957)

Lichtabsorption und magnetisches Verhalten von Komplexverbindungen des *Ru*(III)

Von

HERMANN HARTMANN und CHRISTIAN BUSCHBECK

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. 11. 56)

Zusammenfassung

Absorptionsspektren von verschiedenen Lösungen der Komplexsalze: $Na_3[RuCl_6]$, $[Ru(CH_3COCH_2COCH_2)_3]$, $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$, $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$, cis $[Ru(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Ru(NH_3)_5Br]Br_2$, cis-$[Ru(NH_3)_4Br_2]Br$, $[Ru(NH_3)_5J]J_2$, $[Ru(NH_3)_4J_2]J$ werden mitgeteilt. Die Ergebnisse von Messungen der magnetischen Suszeptibilität an denselben Stoffen werden mitgeteilt.

Bereits in zahlreichen Fällen[1–10] konnte das elektrostatische Komplexmodell mit Erfolg der Erklärung von Spektren der Komplexverbindungen von Übergangsmetallen zugrunde gelegt werden. Nachdem SCHLÄFER[11] den Sextett-Quartett-Teil eines d^5-Termsystems zur Deutung der Lichtabsorptionsverhältnisse bei *Fe*(III)- bzw. *Mn*(II)-Verbindungen berechnet hatte, schien es interessant, den Dublett-Teil des genannten Termsystems zu berechnen und zur Prüfung der Rechenmethode die Lichtabsorption und die magnetischen Eigenschaften von *Ru*(III)-Komplexverbindungen zu untersuchen.

---

[1] F. E. ILSE und H. HARTMANN, Z. physik. Chem. **197** (1951) 239.

[2] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. physik. Chem. **197** (1951) 116.

[3] F. E. ILSE und H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 751.

[4] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 754.

[5] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 760.

[6] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Angew. Chem. **66** (1954) 768.

[7] A. BÜRGER, Dissertation, Frankfurt am Main 1953.

[8] H. J. SCHMIDT, Dissertation, Frankfurt am Main 1953.

[9] H. HARTMANN und H. FISCHER-WASELS, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 297.

[10] H. HARTMANN, Theorie der Chemischen Bindung, Springer 1954.

[11] H. L. SCHLÄFER, Habilitationsschrift Frankfurt, am Main 1955.

Da die Theorie die Behandlung von ionischen wie von Dipolkomplexen gestattet, wurden als typische Vertreter dieser Klassen die Verbindungen

$Na_3[RuCl_6] \cdot 12\,H_2O$ und $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$

zur Untersuchung ausgewählt.

Darüber hinaus sollte versucht werden, die in den Reihen

$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$
$[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ und $[Ru(NH_3)_5Br]^{2+}$
cis-$[Ru(NH_3)_4Cl_2]^{1+}$ cis-$[Ru(NH_3)_4Br_2]^{1+}$

zu beobachtende Farbvertiefung[12], die bei zunehmendem Ersatz von Amminoliganden durch Halogen stattfindet, zu erklären. Weiter wurden Lichtabsorptionsmessungen an der bathochromen Reihe

$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ $[Ru(NH_3)_5J]^{2+}$ cis-$[Ru(NH_3)_4J_2]^{+}$

vorgenommen.

Zur Ergänzung wurden noch Messungen am Ruthenium-trisacetylacetonat in die Ermittlungen einbezogen.

Über die im Rahmen dieser Untersuchungen notwendigen Experimentalarbeiten soll hier berichtet werden.

A. Absorptionsspektren der Komplexe des dreiwertigen Rutheniums

1. Die Spektren der Chlorokomplexsalze

Über die Absorptionsspektren von wäßrigen Lösungen dieser Ionenliganden enthaltenden Komplexe wurde in der Diplomarbeit des einen von uns[13] berichtet. Es wurde gezeigt, daß sich in *HCl* enthaltenden wäßrigen Lösungen von Salzen wie $Na_3[RuCl_6] \cdot 12\,H_2O$, $Cs_2[RuCl_5H_2O]$ oder $K_2[RuCl_5H_2O]$ die Ionen $[RuCl_6]^{3+}$ und $[RuCl_5H_2O]^{2+}$ miteinander im Gleichgewicht befinden, daß aber selbst so hohe Cl^--Aktivitäten, wie sie in 10n-*HCl* herrschen, noch nicht ausreichen, um das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des $[RuCl_6]^{3+}$-Ions zu verschieben. Die Abb. 1 zeigt das Lichtabsorptionsspektrum einer Lösung von $Na_3[RuCl_6] \cdot 12\,H_2O$ in 10,225 n-*HCl*. Genau die gleiche Absorptionskurve ergaben Lösungen dieses Salzes in 12,3 *n-LiCl* und Lösungen von $Cs_2[RuCl_5H_2O]$ wie von $K_2[RuCl_5H_2O]$ in Chlorwasserstoffsäure der erwähnten Konzentration. Um zu prüfen, ob das angeführte Spektrum nicht etwa die Lichtabsorptionskurve einer *Ru*(IV)-Verbindung darstellt, wurde die Absorptionskurve von $[Ru^{IV}Cl_5OH]^{2-}$ aufgenom-

[12] K. Gleu und Mitarbeiter, Ruthenammine, Z. anorg. allg. Chemie 1936 bis 1938.

[13] K. Ch. Buschbeck, Diplomarbeit, Frankfurt am Main 1955.

men und mit der Kurve aus Abb. 1 verglichen. Danach ist das dargestellte Spektrum mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Ion $[RuCl_6]^{3-}$ zuzuordnen.

2. Die Spektren der Ammine

a) $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$

Die farblosen Lösungen des Luteochlorides zeigen, wie erwartet, Absorptionsstellen nur im ultravioletten Bereich des Spektrums (Abb. 2). Die Spektren von Lösungen des Salzes in Wasser, $\frac{n}{10}$-HCl und

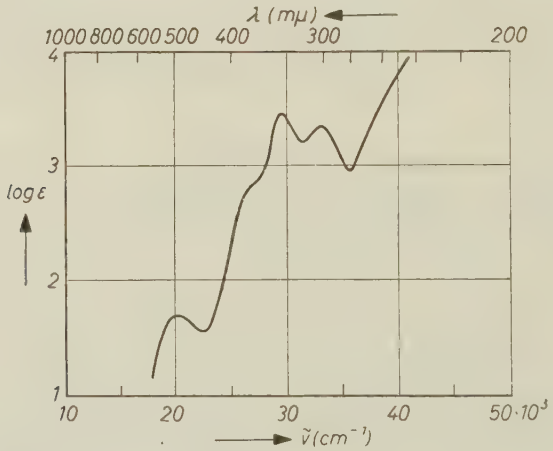


Abb. 1. $Na_3[RuCl_6]$ in 10,225 n HCl c = 0,37 · 10⁻³ Mol/l

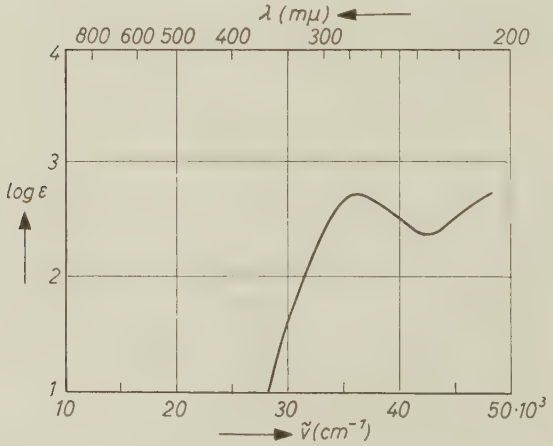


Abb. 2. $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ in 0,1 n HCl, c = 0,307 · 10⁻³ Mol/l

1 n-HCl ließen sich nicht unterscheiden. Ebenso glichen diese Spektren den von Lösungen des $[Ru(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ in H_2SO_4 und von $[Ru(NH_3)_6](ClO_4)_3$ in H_2O bzw. $HClO_4$ aufgenommenen Lichtabsorptionskurven. Um den nach größeren Wellenlängen hin absteigenden Ast der $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$-Absorptionskurve möglichst weit zu erfassen, mußten relativ konzentrierte Lösungen der Luteosalze verwendet werden. Im Bereich dieser höheren Konzentrationen ($c \sim 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) ist das Lambert-Beersche Gesetz keineswegs mehr so gut erfüllt, wie bei den sonst angewendeten, um zwei Zehnerpotenzen niedrigeren Konzentrationen.

b) $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (Abb. 3)

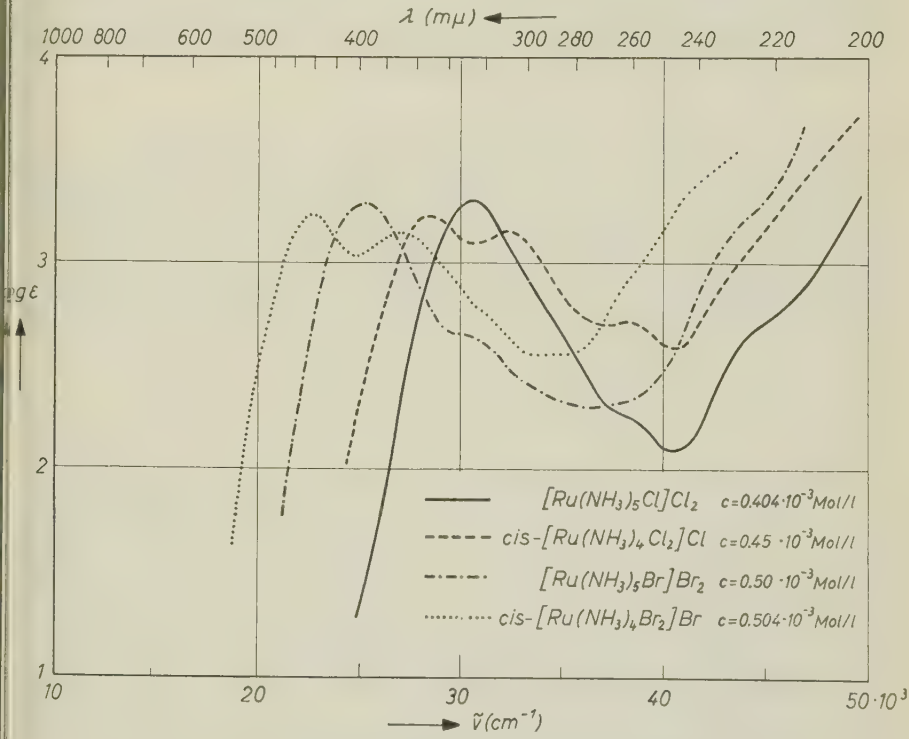


Abb. 3. Lichtabsorption von Ruthenium-amminen in H_2O

Wäßrige Lösungen des Purpureochlorides wurden ebenso wie die des Luteosalzes mit HCl, H_2SO_4 und $HClO_4$ versetzt, um den Einfluß dieser Säuren bzw. ihrer Anionen auf das Spektrum von $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ kennen zu lernen. Die HCl-Konzentrationen wurden dabei auf $^1/_{10}$ n

und 1 n, die der H_2SO_4 auf 1 n und 2 n und die $HClO_4$-Konzentration auf $^1/_{10}$ n eingestellt. Diese Säurekonzentrationen sind sehr viel geringer als die, welche bei gleichem Ruthenammingehalt der Lösungen zur Fällung der entsprechenden Salze benötigt werden. Die Unterschiede zwischen den von den verschiedenen Lösungen erhaltenen Kurven hielten sich im Rahmen der Fehlergrenzen. Die Prüfung auf Gültigkeit des LAMBERT-BEERschen Gesetzes ergab Beständigkeit des einzigen ausgeprägten Maximums der Lichtabsorptionskurve gegen Konzentrationsänderungen des Chlorpurpureo-Ions in der Lösung. Neben diesem Hauptmaximum existiert noch ein Nebenmaximum, das dicht neben dem Minimum und zwar auf der langwelligeren Seite zu finden ist. Das Minimum der Kurve im UV und der daran anschließende UV-Anstieg nach kürzeren Wellenlängen waren nicht in allen Fällen vollkommen gleichmäßig zu reproduzieren.

c) *cis*-$[Ru(NH_3)_4Cl_2]^+$ (Abb. 3)

Ein Einfluß von HCl- bzw. H_2SO_4-Zugaben zur wäßrigen Lösung konnte am Spektrum nicht festgestellt werden. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz war im Gebiet der beiden Maxima gut erfüllt, während im Bereich des Minimums geringe Abweichungen auftraten. Auch hier beim Violeosalz zeigte die Lichtabsorptionskurve ein Nebenmaximum zwischen den Hauptmaxima und dem Minimum.

d) $[Ru(NH_3)_5Br]^{2+}$ (Abb. 3)

Dieses Salz wurde sowohl in HBr- als auch in H_2SO_4-haltiger wäßriger Lösung untersucht. Die Unterschiede zwischen der Lichtabsorption dieser Lösungen und der an reinen wäßrigen Lösungen beobachteten lagen wie bei den bisher besprochenen Salzen innerhalb der Fehlergrenzen. Die erhaltene Kurve hat eine Form, welche der bei der Untersuchung des entsprechenden Chlorokomplexes $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ gewonnenen sehr ähnlich ist. Neben dem Hauptmaximum befindet sich ein Nebenmaximum. Das Minimum ist nicht so ausgeprägt wie das beim Chlorosalz gefundene, sondern bedeutend flacher. Im übrigen ist die Kurve mit der des Chlorpurpureokomplexes fast zur Deckung zu bringen, wenn man die letztgenannte Kurve nach kürzeren Wellenlängen verschiebt.

LAMBERT-BEERsches Gesetz: Im Bereich des Maximums erfüllt. Am Minimum und im UV-Anstieg ist die Reproduzierbarkeit nicht

so gut, doch findet sich kein Gang in der Reihe der cet. par. bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommenen Extinktionswerte.

e) *cis*-$[Ru(NH_3)_4Br_2]^+$ (Abb. 3)

Die Untersuchung von Lösungen des cis-$[Ru(NH_3)_4Br_2]Br$ in H_2O, HBr und H_2SO_4 zeigt, daß die Form des Spektrums von diesen Beifügungen (Säurekonzentrationen $\frac{n}{10}$, 1n und 2n) unabhängig ist. Bei der Prüfung der Spektren nach dem Gesetz von LAMBERT-BEER ergaben sich analoge Verhältnisse wie bei den bisher beschriebenen Komplexsalzen. Neben den beiden Hauptmaxima ist das Nebenmaximum am tiefsten Punkt des Minimums nur angedeutet. Im übrigen ähnelt die Kurve sehr der bei der entsprechenden Chloroverbindung gewonnenen.

f) $[Ru(NH_3)_5J]^{2+}$

Die wäßrigen Lösungen dieses Jodpurpureokomplexes sind, wie es zu erwarten war, wesentlich weniger beständig als die des entsprechenden Chloro- oder Bromokomplexes. Durch Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure bis zur Normalität 1n gelingt es, die Veränderungsgeschwindigkeit des Spektrums so zu reduzieren, daß die Messung der auf das ursprüngliche Ion $[Ru(NH_3)_5J]^{2+}$ zurückzuführenden Lichtabsorption möglich wird.

In der Abb. 4 ist dargestellt, wie die Absorption der frischen Lösung allmählich einer Lichtabsorption völlig anderen Charakters Platz macht. Die sichtbare Färbung der Lösung verblaßt dabei von tiefrotviolett über hellgelb bis zur Farblosigkeit. Sicher sind diese Veränderungen auf Hydrolyse des Komplexions zurückzuführen.

Das Spektrum der frischen $[Ru(NH_3)_5J]J_2$-Lösungen (Abb. 5) ähnelt sehr dem der Lösungen von $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ und von $[Ru(NH_3)_5Br]^{2+}$. Man kann es fast mit diesen zur Deckung bringen, wenn man es längs der $\tilde{\nu}$-Achse nach kürzeren Wellenlängen hin verschiebt. Im Gegensatz zu den angeführten Spektren befindet sich das Nebenmaximum an der kurzwelligeren Seite des Minimums.

g) *cis*-$[Ru(NH_3)_4J_2]^+$ (Abb. 6)

Spektren dieses Ions konnten nur annäherungsweise erhalten werden, da das Komplexsalz $[Ru(NH_3)_4J_2]J$? nicht in hinreichender Reinheit vorlag. Darüber hinaus waren die tiefdunkelblauvioletten Lösungen in Wasser bzw. in 1n-H_2SO_4 noch viel unbeständiger als die

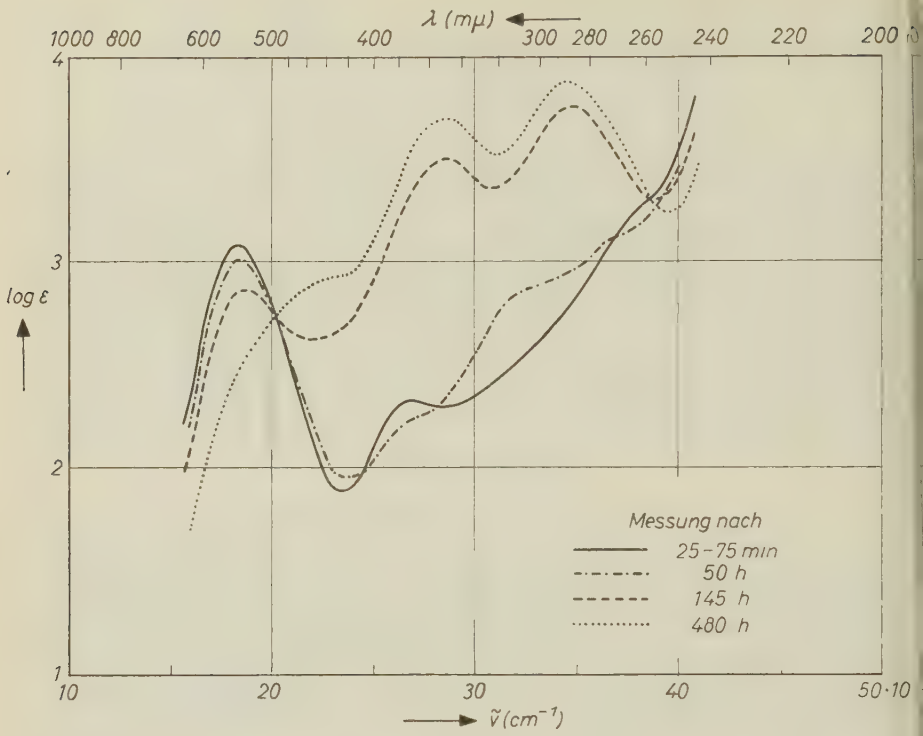


Abb. 4. Lichtabsorption von $[Ru(NH_3)_5J]J_2$ in 1 n H_2SO_4

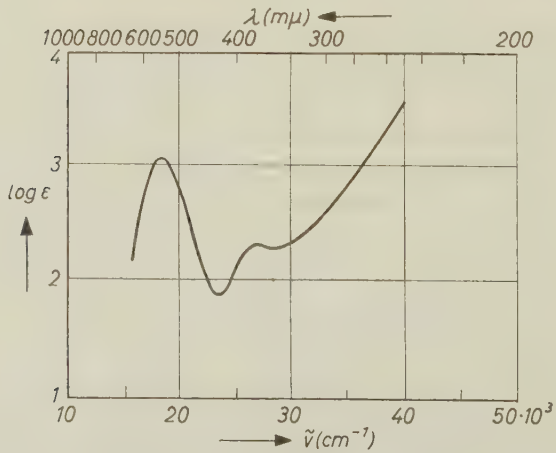


Abb. 5. $[Ru(NH_3)_5J]J_2$ in 1 n H_2SO_4, c = 0,388 · 10^{-3} Mol/l

des Jodpurpureosalzes, so daß die Aufnahme des zum ursprünglichen Ion gehörenden Spektrums wesentlich gefährdeter war. Es gelang

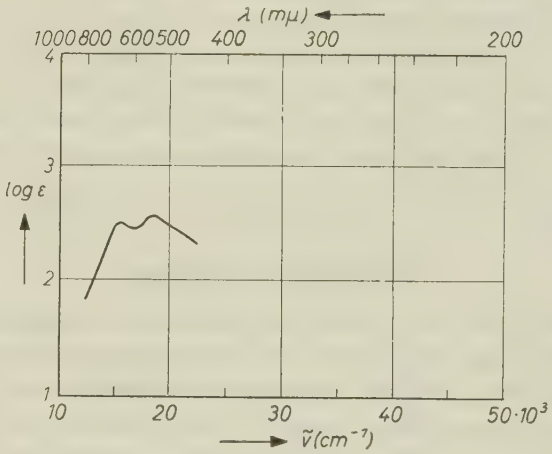


Abb. 6. $[Ru(NH_3)_4J_2]^+$ in 1 n H_2SO_4, c unbestimmt

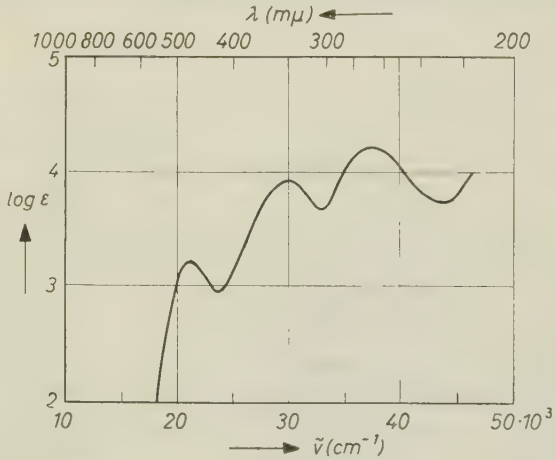


Abb. 7. $[Ru(CH_3COCH_2COCH_2)_3]$ in CH_3OH, c = 0,106 · 10^{-3} Mol/l

jedoch zu zeigen, daß das Spektrum des Jodvioleokomplexes zwei nebeneinanderliegende Hauptmaxima enthält, so daß eine Analogie zu den in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Spektren zu bestehen scheint.

2. Ruthenium-tris-acetylacetonat (Abb. 7)

Lösungen dieser glänzend roten, schön kristallisierten und nicht in Wasser löslichen Substanz wurden mit Methanol und auch mit Dioxan hergestellt. Während die methanolischen Lösungen über Monate hinweg beständig waren, schieden die Dioxan-Lösungen nach einiger Zeit (1 bis 2 Wochen) einen schwarzen Niederschlag aus. Die Extinktion der Lösungen liegt noch um ungefähr eine Zehnerpotenz höher als die der vergleichsweise sehr stark absorbierenden $[RuCl_6]^{3-}$-Lösungen.

Die zu den Spektren gehörenden Zahlenwerte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

B. Magnetische Messungen

Für die magnetischen Messungen wurde eine magnetische Waage nach GOUY[14–17] aufgebaut. Die Einzelheiten bezüglich Konstruktion, Feldstärkeeichung mit *Hg*, Susceptibilitätsröhrchen und die Fehlerbetrachtung sind der Dissertation K. CH. BUSCHBECK zu entnehmen.

Aus den in *mg* angegebenen Zugstärken, welche auf die im Susceptibilitätsröhrchen eingeschlossene Substanz ausgeübt werden, lassen sich unter Verwendung der Beziehung

Tabelle

Verbindung	Absorbierendes Ion	Symmetrie des Ions	Banden HI mμ	Banden HI cm⁻¹
$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$	$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$	O_h	276	36220
$[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$	$[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$	C_{4v}	328	30480
cis-$[Ru(NH_3)_4Cl_2] \cdot {}^3/_4H_2O$	*cis*-$[Ru(NH_3)_4Cl_2]^+$	C_2	310	32250
$[Ru(NH_3)_5Br]Br_2$	$[Ru(NH_3)_5Br]^{2+}$	C_{4v}	398	25120
cis-$[Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot \frac{1}{2}H_2O$	*cis*-$[Ru(NH_3)_4Br_2]^+$	C_2	370	27020
$[Ru(NH_3)_5J]J_2$	$[Ru(NH_3)_5J]^{2+}$	C_{4v}	540	18513
cis-$[Ru(NH_3)_4J_2]J$?	$[Ru(NH_3)_4J_2]^+$	C_2	530	18863
$Na_3[RuCl_6] \cdot 12H_2O$	$[RuCl_6]^{3-}$	O_h	304	32885
$[Ru(CH_3COCH_2COCH_2)_3]$	$[Ru(CH_3COCH_2COCH_2)_3]$	D_3	265	37725

[14] L. G. GOUY, Rend. Acad. Sci. [Paris] **109** (1889) 935.
[15] W. KLEMM, Magnetochemie, Leipzig 1936.
[16] P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, New York 1943.
[17] E. WEDEKIND, Z. angew. Chem. **41** (1928) 771—774.

$$P(mg) = \frac{1}{2}\,\frac{\chi_g \cdot m \cdot H^2 \cdot 1{,}019}{l}$$

χ_g = gesuchte g-Susceptibilität
m = Masse der Substanz in g
l = Länge des Substanzzylinders in cm
H = Feldstärke in Øersted

die den verschiedenen Rutheniumkomplexverbindungen zukommenden Susceptibilitäten berechnen. Um etwa vorhandene ferromagnetische Verunreinigungen entdecken zu können, wurden die Messungen jeweils bei einer Reihe von Feldstärken ausgeführt. Da jedoch eine Feldstärkeabhängigkeit der Susceptibilität nicht vorlag, konnten sämtliche gemessenen Werte nach eingehender Fehlerbetrachtung für die Rechnung herangezogen werden. Der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Susceptibilitäten wurde durch Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen (Zi. Temp. 291 °K, CO_2/C_2H_5OH-Brei 197 °K, fl. O_2 90 °K) Rechnung getragen. Bei der Auswertung der Meßergebnisse waren die erhaltenen Susceptibilitätswerte noch bezüglich eines diamagnetischen Anteils[18] zu korrigieren, den die beteiligten Atome zum Gesamtmagnetismus beitrugen. Für die fünf untersuchten Substanzen wurden folgende Ergebnisse erhalten (Tabelle 2):

1

Maxima, Lage und Intensität

	HII			*NI*			*HIII*		
$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	mμ	cm^{-1}	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	mμ	cm^{-1}	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	mμ	cm^{-1}	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
0,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,93	—	—	—	260	38450	0,17	—	—	—
1,38	352	28400	1,64	262	38160	0,51	—	—	—
1,92	—	—	—	330	30294	0,4	—	—	—
1,37	442	22620	1,67	290	34470	0,31	—	—	—
(1,19)	—	—	—	368	27166	0,21	—	—	—
	~ 590	16944		—	—	—	—	—	—
2,13	336	29753	2,87	370	27020	0,71	488	20486	0,48
27,0	325	30760	7,7				477	20960	1,68

[18] Tabellen in: a) LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1. Teil Atome—Ionen S. 396; b) Internat. Critical Tables VI, 362; c) G. JOOS und L. LEITERER, Z. physik. Chem. Abt. B **36** (1937) 325.

Tabelle

Verbindung	Diamagnetische Korrektur	291 °K Zimmertemperatur $\chi_{Mol,\,ges} \cdot 10^6$	$\chi_{Mol,\,para} \cdot 10^6$
$Na_3[RuCl_6] \cdot 12H_2O$	Na_3 : − 13,8		
	Ru : − 23,0		
	Cl_6 : − 133,0		
	124_2O : − 155,0		
	χ_{dia} : − 324,8	1815 ± 23	2140 ± 23
$K_2[RuCl_5H_2O]$	K_2 : − 25,8		
	Ru : − 23,0		
	Cl_5 : − 111,0		
	H_2O : − 12,9		
	χ_{dia} : − 172,7	1872 ± 9	2045 ± 9
$Cs_2[RuCl_5H_2O]$	Cs_2 : − 63,0		
	Ru : − 23,0		
	Cl_5 : − 111,0		
	H_2O : − 12,9		
	χ_{dia} : − 209,9	1755 ± 26	1965 ± 26
$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$	Ru : − 23,0		
	$6NH_3$: − 112,0		
	Cl_3 : − 66,6		
	χ_{dia} : − 201,6	1783 ± 8	1984 ± 8
$[Ru(CH_3COCH_2 COCH_2)_3]$	Ru : − 23,0		
	3Acetylaceton − 121,5		
	χ_{dia} : − 144,5	1438 ± 11	1582 ± 11

Aus den erhaltenen Meßwerten wurden die Größen $\chi_{Mol} \cdot T$, die für die graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit wichtig sind, und die magnetischen Momente μ (in BOHRschen Magnetonen) ausgerechnet. Zur Berechnung letzterer Größe wurde die Beziehung

$$\mu = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot \chi_{Mol} \cdot T}{N_L^2}} = 2{,}84 \cdot \sqrt{\chi_{Mol} \cdot T}$$

verwendet.

2

197 °K (CO_2/C_2H_5OH-*Brei*)		90 °K (fl. O_2)	
$\chi_{Mol,\,ges} \cdot 10^6$	$\chi_{Mol,\,para} \cdot 10^6$	$\chi_{Mol,\,ges} \cdot 10^6$	$\chi_{Mol,\,para} \cdot 10^6$
2514 ± 45	2839 ± 45	4400 ± 60	4725 ± 60
2620 ± 34	2793 ± 34	4810 ± 34	4983 ± 34
2830 ± 22	2590 ± 22	4460 ± 27	4670 ± 27
2296 ± 28	2497 ± 28	4130 ± 55	4331 ± 55
2100 ± 21	2244 ± 21	3860 ± 65	4004 ± 64

In die Tab. 3, welche die erwähnten Größen enthält, wurden auch die von GLEU[19, 20] gemessenen Werte für die Susceptibilitäten der Ruthenammine, von MELLOR[21] gemessene magnetische Momente von *Ru*-IV-Komplexen und die von EPSTEIN u. ELLIOTT[22] ermittelten magnetischen Susceptibilitäten von *Ru* Cl_3 aufgenommen.

[19] K. GLEU und K. REHM, Z. anorg. allg. Chemie **227** (1936) 243.
[20] K. GLEU und W. BREUEL, Z. anorg. allg. Chemie **237** (1938) 350.
[21] D. P. MELLOR, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales **77** (1944) 145.
[22] CH. EPSTEIN und N. ELLIOTT, J. chem. Physics **22** (1954) 634.

Tabelle

Verbindung	291 °K			
	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot T$	μ (B.M.)	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
$Na_3[RuCl_6] \cdot 12H_2O$	2140 ± 23	0,623 ± 0,0067	2,24	2839 ± 45
$K_2[RuCl_5H_2O]$	1872 ± 9	0,595 ± 0,0026	2,19	2793 ± 34
$Cs_2[RuCl_5H_2O]$	1965 ± 26	0,571 ± 0,0076	2,14	2590 ± 21
$[Ru(CH_3COCH_2COCH_2)_3]$	1582 ± 11	0,464 ± 0033	1,933	2244 ± 21
$[Ru(NH_3)_6Cl_3]$	1984 ± 8	0,577 ± 0,0023	2,15	2497 ± 28
$[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2]$	1808		2,07	
cis-$[Ru(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot {}^3/_4\, H_2O$	1642		1,97	
cis-$[Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot {}^1/_2\, H_2O$	1571		1,927	
$RuCl_3$	1810 (296°K)	0,535	2,08	2790 (191 °K)
$K_2[Ru^{IV}\, Cl_5OH]$			diamagn.	
$K_2[Ru^{IV}\, Cl_6]$			3,04	

Nach CABRERA u. DUPERIER[23] ist der Grundterm des Ru^{3+} (= Ru IV, spektroskopisch) ein $^6S_{5/2}$-Term. Auch aus den quantenmechanischen Rechnungen von SCHLÄFER[11] folgt, daß der Grundterm des hier vorliegenden freien d^5-Systems ein Sextett-Term ist.

Das für solche Fälle erwartete magnetische Moment von

$$2\sqrt{S(S+1)} = 2\sqrt{\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2}+1\right)} = 5{,}92 \qquad \text{BOHRschen Magnetonen}$$

wird aber von keiner der bisher vermessenen Komplexverbindungen des Ru (III) erreicht. Vielmehr hat das Moment sowohl für die ionischen wie für die Dipolkomplexe nur einen Wert von ≈ 2 BOHRschen Magnetonen.

Im Rahmen der elektrostatischen Komplextheorie ist bei schwachem oktaedrischen Komplexfeld ein $^6A_1$-Term zu erwarten, bei hinreichend starkem Komplexfeld dagegen wird ein $^2T_2$-Term Grundterm[24]. Die Messungen sind also im großen und ganzen in Übereinstimmung mit den Aussagen der elektrostatischen Theorie. Im einzelnen hat KOTANI[25] den Beitrag der Bahnmomente zum magnetischen Moment der Ru (III)-Verbindungen diskutiert.

[23] B. CABRERA und A. DUPERIER, Proc. physic. Soc. **51** (1939) 845.

[24] J. TANABE und S. SUGANO, J. Phys. Soc., Japan **9** (1954) 766.

[25] M. KOTANI, J. Phys. Soc. Japan **4** (1949) 293. Siehe auch: J. H. E. GRIFFITHS, J. OWEN and I. M. WARD, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **219** (1953) 526.

3

197 °K		90 °K			Autor
$\chi_{Mol} \cdot T$	μ (B.M.)	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot T$	μ (B.M.)	
0,559 ± 0,0089	2,12	4725 ± 60	0,425 ± 0,0054	1,85	Bk
0,55 ± 0,0067	2,105	4983 ± 34	0,448 ± 0,0031	1,9	Bk
0,51 ± 0,0042	2,025	4670 ± 27	0,420 ± 0,0025	1,84	Bk
0,442 ± 0,0042	1,89	4004 ± 65	0,36 ± 0,0058	1,70	Bk
0,491 ± 0,0055	1,98	4331 ± 55	0,39 ± 0,005	1,77	Bk
					Gleu
					Gleu
					Gleu
0,532	2,08	7240 (76 °K)	0,55	2,105	Ep
					Mellor
					Mellor

Nach KOTANI[25] läßt sich das magnetische Verhalten dieser Verbindungen darauf zurückführen, daß der Multiplettabstand der möglicherweise am Zustandekommen des magnetischen Moments beteiligten Terme kleiner als $k \cdot T$ ist. Die Susceptibilität hängt demnach von den relativen Besetzungszahlen der beteiligten Zustände ab. Unter Zugrundelegung dieser Anschauung errechnet KOTANI für niedrige Temperaturen den Wert $\mu = 1{,}73$ B. M., für mittlere Temperaturen den Wert $\mu \sim 2{,}5$ und für hohe Temperaturen $\mu = 2{,}24$. Mit diesen Werten läßt sich auch der Abfall der gemessenen Momente von $\mu \sim 2{,}1$ B. M. bei Zimmertemperatur auf $\mu \sim 1{,}75$ B. M. bei tiefer Temperatur (90 °K) erklären.

Darstellung der Komplexverbindungen

1. $Na_3[Ru_6] \cdot 12H_2O$: Aus $RuCl_3$ (Heraeus, Hanau) mit $NaCl$ in HCl und Alkohol enthaltender Lösung durch mehrstündiges Erhitzen am Rückfluß[17].

2. $Cs_2[RuCl_5H_2O]$: Aus der chlorfrei gemachten Lösung von RuO_4 (Degussa, Hanau) in HCl mit $CsCl$ (Hans-Heinrich-Hütte, Ffm.) in Alkohol und HCl enthaltender Flüssigkeit. Mehrständiges Kochen am Rückfluß[17].

3. $K_2[RuCl_5H_2O]$: Analog zur $Cs_2[RuCl_5H_2O]$-Darstellung, mit KCl[26].

4. $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$: Das von Johnson, Matthey Co., London, gelieferte Luteochlorid wurde mehrfach aus verd. Salzsäure umkristallisiert[27, 28].

5. $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$: 2stündiges Erhitzen von in 6n-HCl gelöstem Luteochlorid am Rückfluß[29].

6. *cis*-$[Ru(NH_3)_4Cl_2]Cl$: Über das Hydroxopentammin-Ruthenium-dithionat $[Ru(NH_3)_5OH]S_2O_6$ und das Oxalatotetrammindithionat aus dem Purpureochlorid (Nr. 5)[20, 30, 31].

7. $[Ru(NH_3)_5Br]Br_2$: Aus der ammoniakalischen Lösung von $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ mit HBr[27] (30%ig).

8. *cis*-$[Ru(NH_3)_4Br]Br_2$: Aus der Lösung von Oxalatotetrammin-rutheniumdithionat in Schwefelsäure mit HBr[32] (30%ig).

9. $[Ru(NH_3)_5J]J_2$: Ein Pentamminjodo-Ruthenium-III-jodid ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Dieses Salz konnte auf eine der Darstellung des Pentammin-Ru-bromobromids analoge Weise hergestellt werden: Das Salz fällt aus der ammoniakalischen Lösung des Purpureochlorids $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ nach Zugabe eines kleinen Überschusses von HJ in kleinen tiefgrünen, einheitlichen Kristallen aus. Diese Kristalle werden auf einer Glasfritte G3 abgesaugt, mit verdünnter Jodwasserstoffsäure und schließlich mit Alkohol gewaschen, letzteres, um Spuren von Jod zu entfernen. Nach dem Trocknen läßt sich die Substanz aus sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure (etwa 2n, Merck p. a.) umkristallisieren. Ein Perchlorat des Jodpurpureo-Ions läßt sich durch Zugabe von festem Natriumperchlorat zur rotvioletten wäßrigen Lösung des $[Ru(NH_3)_5J]J_2$ als hellblau gefärbtes Kristallpulver ausfällen.

10. *cis* $[Ru(NH_3)_4J_2]J$?: Ebenfalls in vollständiger Analogie zur Darstellung des entsprechenden Bromammins wurde versucht, das Tetrammindijodoruthen-III-Jodid herzustellen. Das dabei anfallende

---

[26] Zusammenfassungen a) R. CHARONNAT, Annales de Chimie, Sér. 10, **16** (1931) 1—250; b) F. FALCO, Dissertation, Erlangen 1909.

[27] K. GLEU und K. REHM, Z. anorg. allg. Chemie **235** (1938) 346.

[28] K. GLEU, W. CUNTZE und K. REHM, Z. anorg. allg. Chemie **237** (1938) 89.

[29] K. GLEU und K. REHM, Z. anorg. allg. Chemie **227** (1936) 243.

[30] K. GLEU und W. CUNTZE, Z. anorg. allg. Chemie **237** (1938) 188, 192.

[31] K. GLEU und W. BREUEL, Z. anorg. allg. Chemie **237** (1938) 335.

[32] K. GLEU und K. REHM, Z. anorg. allg. Chemie **227** (1936) 244.

Salz zeigt alle von ihm erwarteten Eigenschaften — im Vergleich zum Pentamminjodoruthenjodid dunklere Eigenfarbe und tiefer gefärbte wäßrige Lösung sowie schnelleres Verblassen der Färbung — doch gelang es bisher nicht, eine geeignete Methode zu seiner Reinigung aufzufinden.

11. $[Ru(CH_3COCH_2COCH_2)_3]$[33]: Aus $RuCl_3$ in Kaliumbicarbonat enthaltender Lösung mit Acetylaceton. Zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol.

Analyse der Komplexverbindungen

Die Substanzen wurden bei 700 °C durch strömenden Wasserstoff im Quarzrohr reduziert und entstehender Halogenwasserstoff in $AgNO_3/HNO_3$-Lösung aufgefangen. Metallisches Ruthen und eventuell Alkalichlorid verbleiben im Rückstand. Eingehende Beschreibung des Verfahrens und der Apparatur in der Diplomarbeit Chr. Buschbeck[17, 26].

Lichtabsorptionsmessungen

Zur Aufnahme der Spektren diente ein UNICAM-Spektralphotometer SP 500.

Eine Arbeit über die quantentheoretische Analyse der gemessenen Spektren folgt demnächst.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln für die Durchführung dieser Arbeit.

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

[33] G. A. Barbieri, Atti della Reale Accademia dei Lincei (Roma) 5 **23** I (1914) 336.

Buchbesprechung

Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Eine Einführung in die geometrische, chemische und physikalische Kristallkunde. Von H. G. F. Winkler. 2. erweiterte und umgearbeitete Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955. Mit 111 Abbildungen, 2 Tafeln und 82 Tabellen. VIII, 314 Seiten Gr.-8°. Preis steif geheftet DM 25,80, Ganzleinen DM 29,60.

Die zweite Auflage hat gegenüber der ersten an Seitenzahl von 258 auf 314 zugenommen. Dies ist in erster Linie dadurch verursacht, daß der Verfasser auf Wunsch von Studierenden einen einleitenden Abschnitt von 50 Seiten über die Grundlagen der geometrischen Kristallographie in sein Buch neu aufgenommen hat. Da hierfür bereits anerkannte ausführlichere Lehrbücher vorhanden sind, werden die Ansichten der Leser vielleicht recht geteilt sein, wie weit bei diesem Buch eine Notwendigkeit hierfür bestand. Die weiteren Abschnitte: B. Kristallstrukturen und Eigenschaften mit den Kapiteln über die verschiedenen Bindungsarten, Isomorphie und Polymorphie, Ideal- und Realkristall, C. Eigenschaft und Kristallstrukturen (thermische, mechanische und optische Eigenschaften) sind gegenüber der ersten Auflage zum Teil recht erheblich überarbeitet worden. Dies ist sehr zu begrüßen, da diese Abschnitte nunmehr die in den letzten Jahren auf diesem Gebiet erzielten Fortschritte besser wiedergeben. Druck und Wiedergabe der Abbildungen sind sehr gut.

So dürfte denn auch die zweite Auflage dieses Buches die Studierenden, an die es sich in erster Linie wendet, und hier auch besonders die Chemiker, in anschaulicher Weise mit den außerordentlich vielseitigen Problemen der Kristallchemie und Kristallphysik vertraut machen. Als kurzgefaßte „Einführung" wird es diesen Zweck neben anderen deutschen und fremdsprachigen Büchern dieser Art gewiß erreichen. *Ernst Kordes, Bonn*

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 137—149 (1957)

Über das elastisch-plastische Verhalten eines Kationenaustauschers

Von

D. Koschel und R. Schlögl

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 14. 11. 56)

Zusammenfassung

Aus dem Kraft-Dehnungsdiagramm eines Kationenaustauschers ergeben sich Rückschlüsse auf seine Struktur. Es wird gezeigt, daß das untersuchte Harz nicht homogen ist, sondern aus Kornmolekülen („Mikrogelen") besteht, die untereinander nur schwach vernetzt sind. Diese Deutung wird durch Streulichtmessungen, Untersuchung der Quellung und des Kondensationsvorganges bestätigt. Die Abhängigkeit der Entropie von der Dehnung weist darauf hin, daß der Ionenaustauscher vergleichbar ist mit einem Kautschuk unterhalb der Einfriertemperatur.

Während reichhaltiges experimentelles Material über das elastisch-plastische Verhalten von Kautschuk und ähnlich aufgebauten Stoffen mit Netzwerkstruktur[1, 2] existiert, scheinen bisher noch kaum entsprechende Messungen über das Verhalten von Ionenaustauschern vorzuliegen. Im folgenden soll daher über einige orientierende Messungen berichtet werden, die an einem speziellen Ionenaustauscher mit dem Ziel durchgeführt wurden, einen Einblick in seine Struktur zu gewinnen.

In Abb. 1 ist die zeitliche Längenänderung eines zuvor mechanisch noch nicht belasteten Ionenaustauschers bei Dehnung in einer Richtung dargestellt. (Als Versuchsobjekte wurden Streifen von 1 mm Dicke, 1 cm Breite und 6 cm Länge, die durch Kondensation von Phenolsulfosäure und Formaldehyd hergestellt worden waren, in Längsrichtung gedehnt.) Die Abbildung zeigt einen zweifachen Entlastungs-Belastungs-Zyklus, bei dem sich die Probe mit einer 0,025 m

[1] L. R. G. Treloar, The Physics of Rubber, Oxford 1949.

[2] Paul Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press 1953.

KCl-Lösung im Gleichgewicht befindet. Als Abszisse ist die Zeit in Minuten, als Ordinate die relative Länge $\frac{l}{l_0}$ aufgetragen (l_0 = Länge für $t = 0$, l = Längenzunahme der Probe zur Zeit t).

Abb. 2 zeigt ein mechanisches Ersatzschaltbild, welches das Verhalten der Probe in groben Zügen wiedergibt. Zu Beginn der Belastung

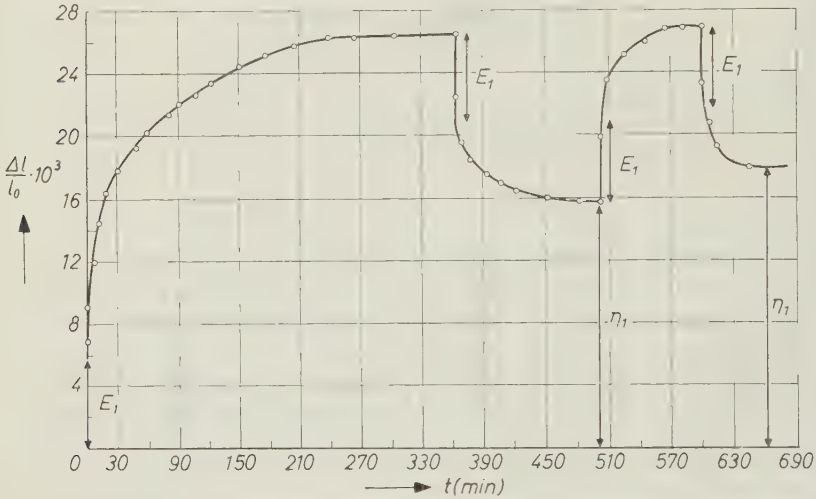


Abb. 1. Zeitliche Längenänderung bei einem zweifachen Belastungs-Entlastungszyklus. T 350 °K, Konzentration 0,025 m *KCl*, Belastung 1000 pond pro cm²

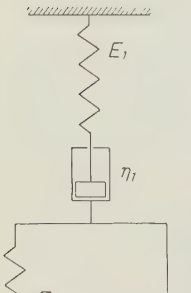


Abb. 2. Mechanisches Ersatzschaltbild

findet man einen rein elastischen Anteil (Feder E_1). Es schließt sich eine mit der Zeit langsam abklingende Längenzunahme an (Feder E_2 mit der parallel geschalteten viskosen Zelle η_2 und der in Reihe geschalteten viskosen Zelle η_1). Bei der folgenden Entlastung nimmt die Länge der Probe sofort um den rein elastischen Anteil (E_1) ab, danach folgt eine zeitlich abklingende Längenabnahme (E_2, η_2), die jedoch nicht mehr auf den Ausgangswert zurückführt: Es bleibt eine „irreversible" Dehnung zurück, die durch die viskose Zelle η_1 beschrieben wird. Die Probe zeigt also eine plastische Verformung. Bei mehrmaliger Belastung und Entlastung erreicht die irreversible Dehnung einen Grenzwert (aus der Abbildung nicht zu ersehen): In diesem Zustand ist der Stempel der Zelle

l/l_1 bis zum Anschlag herausgezogen. Bei weiteren Belastungs-Entlastungs-Zyklen zeigt das Material nur noch „reversible" Dehnungsanteile.

Erhöht man nach solcher Vorbehandlung die Temperatur oder die Belastung oder verringert man die Konzentration der Außenlösung, so treten (unter Belastung) erneut plastische Verformungen auf. Zum Studium des reversiblen Dehnungsanteils wurden daher alle Proben bei möglichst hoher Temperatur und Belastung und möglichst niedriger Konzentration vorbehandelt.

In Abb. 3 sind die Kraft-Dehnungsdiagramme des vorbehandelten Austauschers für verschiedene Temperaturen wiedergegeben. Die Abbildungen a, b und c unterscheiden sich durch die Konzentration der Außenlösung, mit der die Probe im Gleichgewicht steht. Als Ordinate ist die Kraft f^* (bezogen auf 1 cm² Querschnitt), als Abszisse

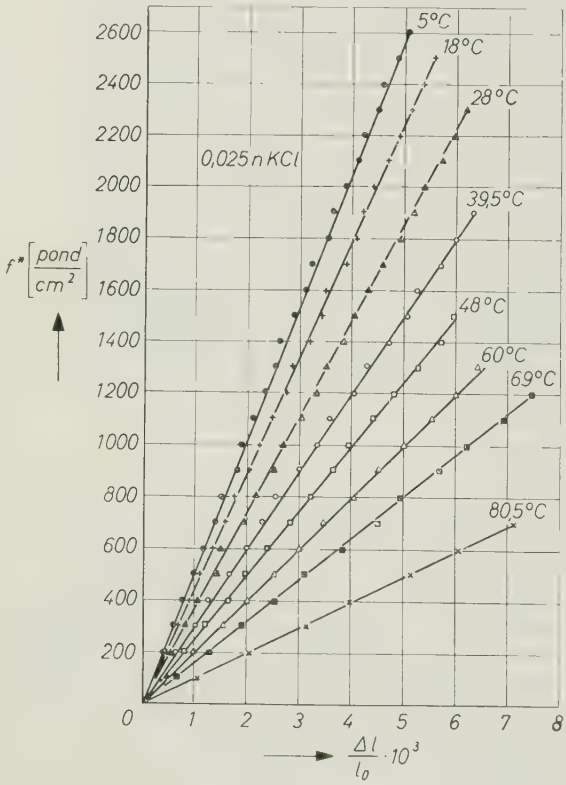


Abb. 3a

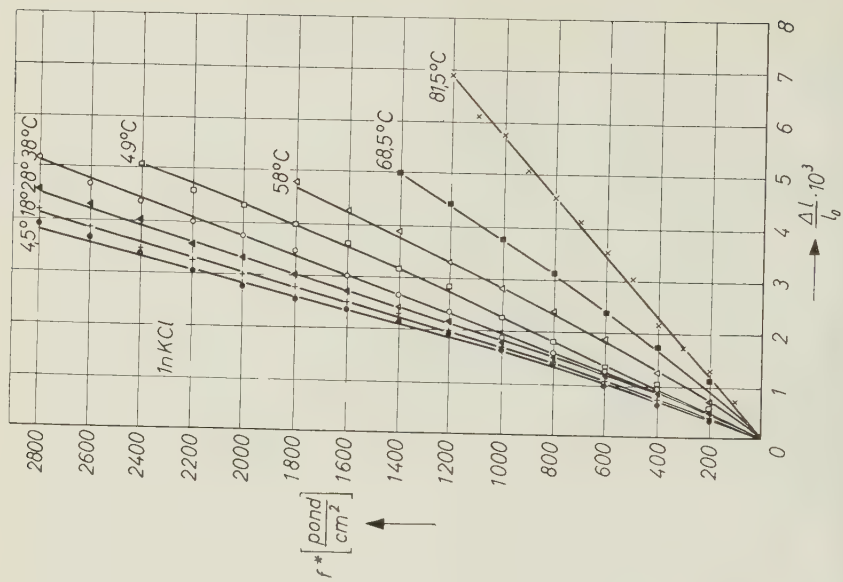

1nKCl
4,5°
18°
28°
38°
4,9°C
58°C
68,5°C
81,5°C
f* [pond/cm²]
Δl/l₀ · 10³

Abb. 3c

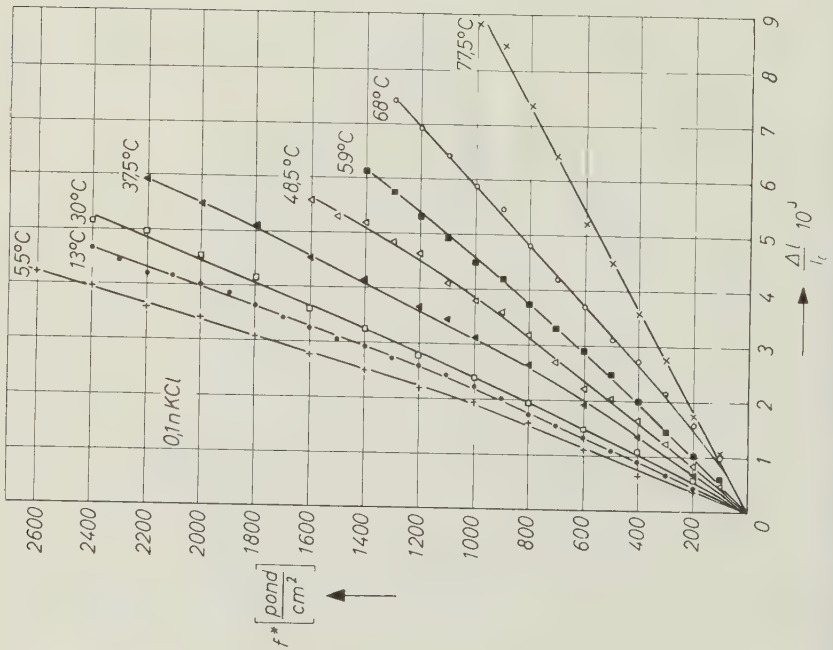

0,1nKCl
5,5°C
13°C
30°C
37,5°C
48,5°C
59°C
68°C
77,5°C
f* [pond/cm²]
Δl/l₀ 10³

Abb. 3b

die relative Länge $\frac{\Delta l}{l_0}$ aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen f^* und $\frac{\Delta l}{l_0}$ ist nicht streng linear; vielmehr zeigen die Kurven eine leichte Krümmung zur Ordinatenachse, was einer Verfestigung des Materials bei zunehmender Dehnung entspricht.

Der irreversible Dehnungsanteil

Es ist zu vermuten, daß die plastische Verformung eines Ionenaustauschers und eines ungeladenen Netzwerkes ähnliche Ursachen hat: Zerreißen oder Enthaken einzelner Ketten.

Dieser Effekt ist schwer mit dem Bild eines homogenen Ionenaustauschers vereinbar: Bringt man einen Austauscher in eine Salzlösung, so quillt er. Es bildet sich an der Phasengrenze eine elektrische

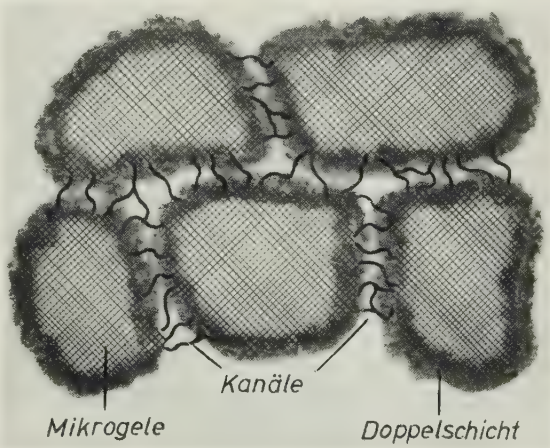


Abb. 4. Schematisches Bild der Struktur des Austauschers

Doppelschicht aus, die allseitige Zugkräfte auf das Netzwerk hervorruft. Eine Abschätzung dieser Kräfte führt zu der Größenordnung von hundert oder einigen hundert Atmosphären. Es ist daher erstaunlich, daß eine einseitige Belastung von etwa 1 Atmosphäre bei einer Probe (die mit der Außenlösung im Gleichgewicht steht) noch relativ starke plastische Verformungen hervorrufen kann.

Diese Diskrepanz legt folgende Deutung nahe: Das Austascherharz ist nicht homogen aufgebaut, sondern besteht aus kornartigen Gebieten starker Vernetzung („Mikrogelen"), die durch „Kanäle" voneinander getrennt werden. Einzelne Ketten („Brücken") durch-

ziehen die Kanäle und verbinden die Mikrogele untereinander (Abb. 4). Eine elektrische Doppelschicht bildet sich nicht nur (wie beim homogenen Austauscher) an der Oberfläche des Harzes aus, sondern um jedes einzelne Mikrogel. Die Brücken tragen keine oder nur wenige Festionen (= am Membrangerüst fixierte ionogene Gruppen), so daß auf sie keine starken elektrischen Kräfte wirken. Plastische Verformungen können wir nun dem Zerreißen oder Enthaken von Brücken zuordnen (die nicht, wie die Mikrogele, infolge der Doppelschichten starken Zugkräften unterworfen sind), den reversiblen Dehnungsanteil dagegen einer Verformung der Mikrogele *und* einer Dehnung der Brücken.

Zu einem direkten Nachweis der inhomogenen Struktur des Austauschers wurden Streulichtmessungen durchgeführt. Eine in zylindrischer Form kondensierte Probe wird senkrecht zur Beobachtungsrichtung mit weißem Licht bestrahlt. Im ungequollenen Zustand erhält man kein meßbares Streulicht; bringt man dagegen die Probe in Wasser oder die Lösung eines Salzes, so beobachtet man einen Tyndall-Effekt. Die Intensität des Streulichtes nimmt vom Beginn der Quellung an zu und erreicht nach mehreren Stunden einen Grenzwert. Dieser Effekt wurde an einem Pulfrich-Photometer mit stufenweise verdünnten *KCl*-Lösungen quantitativ verfolgt. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Intensität des Streulichtes von der Zeit für verschiedene Quellungsgrade. Im ungequollenen Zustand wird das gestreute Licht infolge der dichten Packung der Mikrogele durch Interferenz ausgelöscht. Quillt der Austauscher, so dringt Wasser in die Kanäle und Mikrogele ein. Hierdurch wird die Probe optisch inhomogen und streut einfallendes Licht. Außerdem wird durch das aufgenommene Wasser das Volumen der Mikrogele und durch die Ausbildung der Doppelschicht, d. h. Aufspreizung der Kanäle, ihr mittlerer Abstand vergrößert. Dies bedeutet eine weitere Erhöhung der Intensität, da die Streuung mit dem Volumen der Teilchen zunimmt und der Anteil des durch Interferenz ausgelöschten Lichtes mit wachsendem Abstand der Teilchen abnimmt.

Die Annahme einer inhomogenen Struktur des Austauschers läßt erwarten, daß die Beweglichkeit des Wassers in den Mikrogelen und Kanälen infolge des unterschiedlichen Vernetzungsgrades sehr verschieden ist. Diese Vermutung wurde durch folgendes Experiment bestätigt: Bringt man einen Streifen des Austauschers aus einer konzentrierten in eine verdünnte Salzlösung, so nimmt die Länge der

Probe infolge Quellung zu. Abb. 6 zeigt den zeitlichen Verlauf der Längenänderung einer Probe, die aus einer 1 m *KCl*-Lösung in destilliertes Wasser gebracht wurde. Zu Beginn der Quellung erfolgt

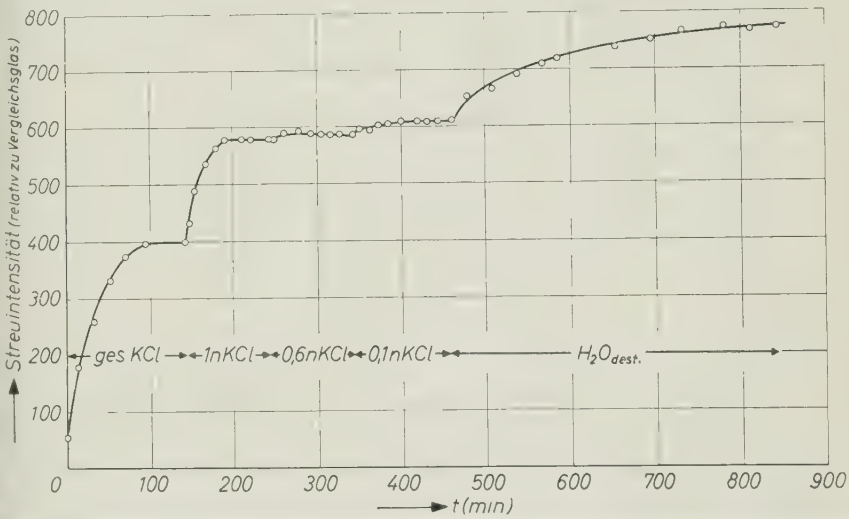


Abb. 5. Der zeitliche Verlauf der relativen Streuintensität des Austauschers für verschiedene Quellungsgrade

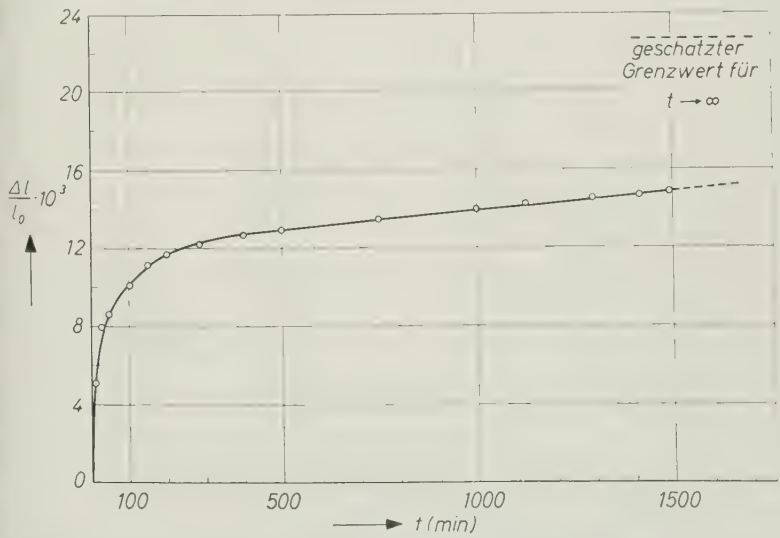


Abb. 6. Längenzunahme einer Ionenaustauscher-Probe infolge Quellung beim Übergang von einer 1 m *KCl*-Lösung in destilliertes Wasser

eine erhebliche Längenzunahme. Wäre das Netzwerk homogen, die Beweglichkeit der Wasserpartikel also überall gleich groß, so müßte die Länge annähernd exponentiell einem Sättigungswert zustreben. Die Abbildung zeigt aber, daß sich diesem exponentiell abklingenden Vorgang ein praktisch linearer Anstieg anschließt. Dies deutet darauf hin, daß sich dem nur wenige Stunden dauernden Quellprozeß noch ein zweiter überlagert, dessen Abklingzeit nach unseren Experimenten mehrere Tage beträgt. Dieses Ergebnis läßt sich einfach deuten, wenn man verschiedene Beweglichkeiten des Wassers in den Kanälen und Mikrogelen annimmt; aus den Abklingzeiten ergeben sich für das Verhältnis der Beweglichkeiten Werte zwischen 10 und 20. Die Quellung der Kanäle geht viel schneller vor sich als die der hochvernetzten Mikrogele.

Für die Entstehung der Mikrogele und Kanäle kommen zwei Mechanismen in Frage: 1. Die inhomogene Struktur bildet sich während der Quellung aus, indem beim Eintreten des Lösungsmittels infolge der hohen osmotischen Drucke das Netzwerk an mechanisch nicht stabilen Stellen aufgerissen wird, so daß sich Kanäle bilden. Die nicht angegriffenen Teile entsprechen dann den Mikrogelen. 2. Die andere Möglichkeit beruht auf der Annahme, daß bei der Kondensation von Phenolsulfosäure mit Formaldehyd Keime entstehen, die während der Reaktion zu Mikrogelen anwachsen. Die niederpolymeren Anteile sind beim Erreichen des Gelpunktes nur mehr in geringer Menge vorhanden. Die Mikrogele füllen dann fast das gesamte Volumen aus und werden durch Ketten zu einem mechanisch stabilen Netzwerk verknüpft.

Durch ein einfaches Experiment läßt sich zeigen, daß die Mikrogele nach dem zweiten Mechanismus entstehen: Schüttet man gleiche Mengen der Reaktionspartner bei einer Temperatur von 55 bis 60 °C zusammen, so erhält man innerhalb weniger Sekunden einen Niederschlag, der sich als Aggregat kleiner, unter dem Mikroskop bei größter Auflösung erkennbarer Teilchen erweist. Durch Bestimmung der Festionenkonzentration zeigt man, daß es sich bei diesen Teilchen um kleine Ionenaustauscherpartikel handelt. Macht man denselben Versuch bei 80 bis 90 °C, so geht die Reaktion in Bruchteilen von Sekunden unter starker Wärmeentwicklung vor sich. Man erhält einen mechanisch stabilen, völlig durchsichtigen Austauscher.

Dieses Ergebnis läßt sich folgendermaßen interpretieren: Die Kondensation wird durch die Keimbildungs- und Keimwachstums-

geschwindigkeit gesteuert. Beide Geschwindigkeiten sind temperaturabhängig; bei höherer Temperatur ist erstere größer, bei tieferer Temperatur kleiner als die zweite. Bei hoher Temperatur erhält man viele Teilchen, deren Durchmesser unter der Lichtwellenlänge bleibt, bei niedrigen Temperaturen so große Teilchen, daß sie als Niederschlag ausfallen.

Der reversible Dehnunganteil

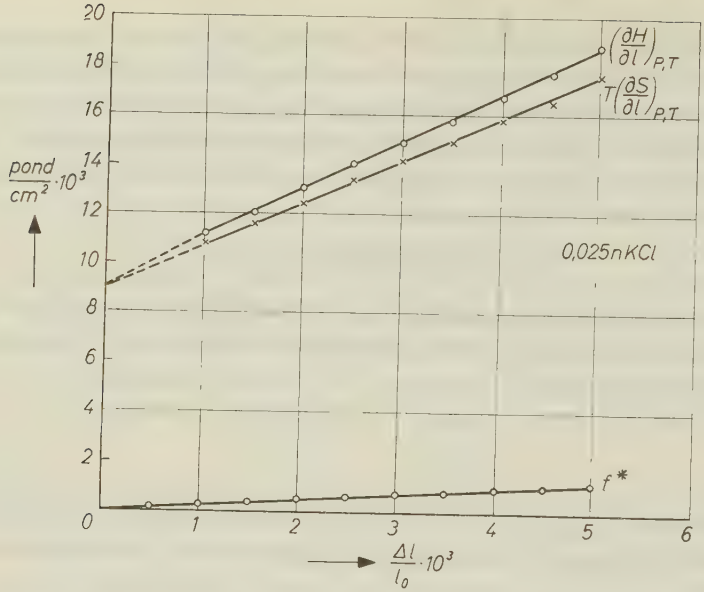
Eine einfache thermodynamische Ableitung liefert für die elastische Rückstellkraft eines Netzwerkes bei einer mechanischen Verformung folgenden Ausdruck:

$$f = \left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{P,T} - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{P,T}. \tag{1}$$

Dabei bedeutet $\left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{P,T}$ die Änderung der Enthalpie, $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{P,T}$ die der Entropie mit der Länge l bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck P.

Bei Kautschuk[1, 2] zeigt die Erfahrung, daß der erste Term auf der rechten Seite von (1) klein gegen den zweiten ist, daß also fast die gesamte elektrische Rückstellkraft ihre Ursache in der Entropieabnahme hat, die als Verringerung der Anzahl der Konfigurationsmöglichkeiten zu deuten ist. Abb. 3 und 7 zeigen, daß der untersuchte Ionenaustauscher sich ganz anders verhält. Während beim Kautschuk f mit T zunimmt, zeigt Abb. 3, daß beim Ionenaustauscher f mit T abnimmt. Aus Abb. 7, in der die Größen f^*, $\left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{P,T}$ und $T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{P,T}$ gegen $\frac{\Delta l}{l_0}$ aufgetragen sind, entnimmt man, daß die Entropieänderung *positiv* und zudem etwas kleiner als die Enthalpieänderung ist. Die großen Werte für $\left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{P,T}$, die man schon bei der Extrapolation auf $\frac{\Delta l}{l_0} = 0$ erhält, sind zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß der Austauscher zu Beginn der Messung nicht im ungedehnten, sondern durch Quellung isotrop gedehnten Zustand vorliegt. Er befindet sich also für $\frac{\Delta l}{l_0} = 0$ im Hinblick auf (ungequollenen) Kautschuk schon bei sehr hohen isotropen Dehnungen. Das positive Vorzeichen der Entropieänderung widerspricht jedoch völlig dem Bilde des kautschukartigen Netzwerkes.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß der untersuchte Austauscher sich entweder in einem kristallinen oder einem glas-


20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
1
2
3
4
5
6
pond / cm² · 10³
Δl / l₀ · 10³
(∂H/∂l)P,T
T(∂S/∂l)P,T
0,025 n KCl
f*

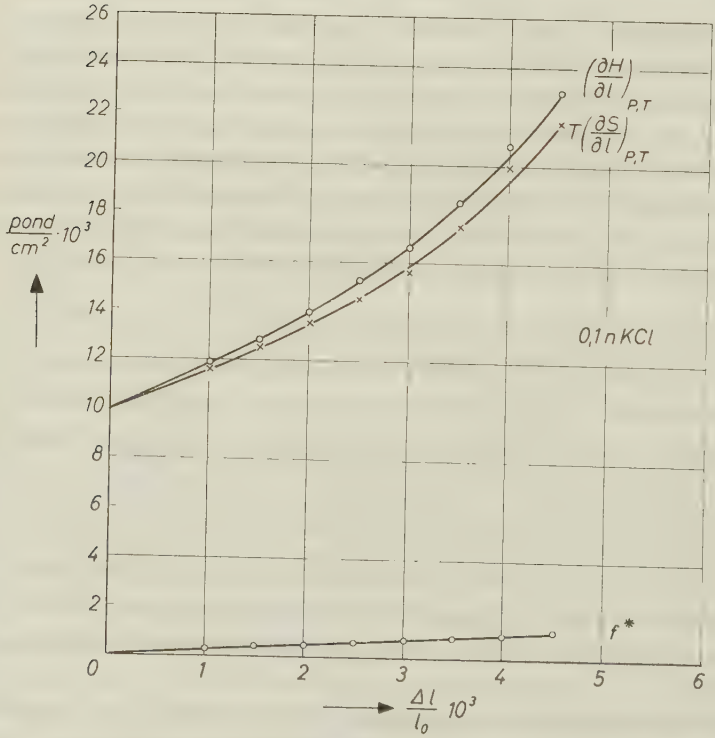

26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
1
2
3
4
5
6
pond / cm² · 10³
Δl / l₀ 10³
(∂H/∂l)P,T
T(∂S/∂l)P,T
0,1 n KCl
f*

Abb. 7a und 7b

artigen Zustand befindet; in beiden Fällen ist eine Entropiezunahme bei Dehnung zu erwarten. Da DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen keinerlei Hinweis auf eine Kristallstruktur geben, müssen wir die letztere

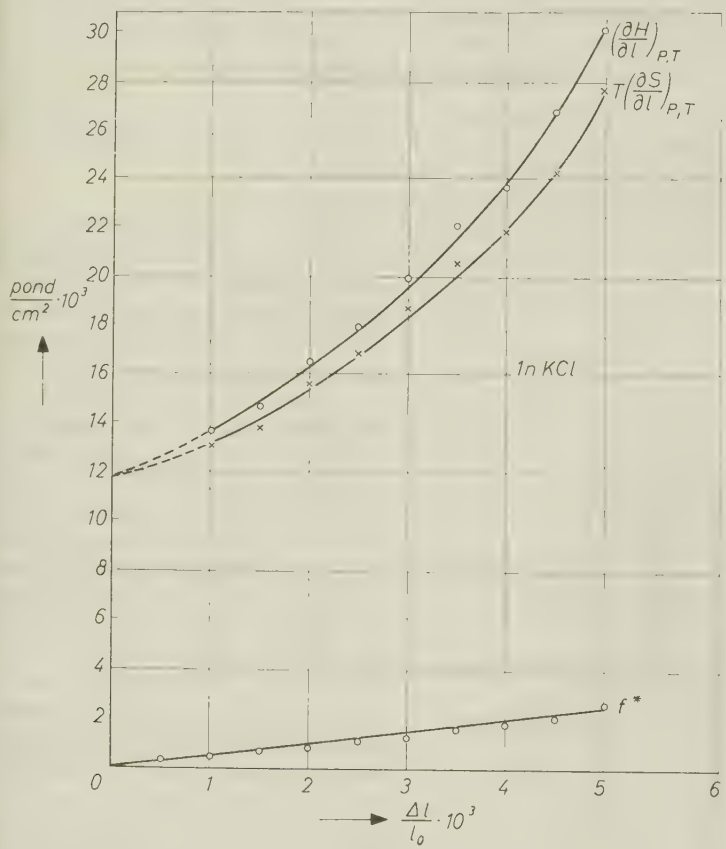


Abb. 7c

Abb. 7. f^*, $\left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{P,T}$, $T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{P,T}$ als Funktion von $\frac{\Delta l}{l_0}$ bei $T = 321\,°\,\mathrm{K}$.
a) 0,025 n *KCl*, b) 0,1 n *KCl*, c) 1 n *KCl*

Deutung vorziehen: Der gequollene Austauscher stellt ein *eingefrorenes* statistisches Netzwerk dar; sein Zustand ist etwa zu vergleichen mit dem glasartigen Zustand des Kautschuks unterhalb der Einfriertemperatur.

Obgleich ein eingefrorenes Netzwerk bei der Dehnung keine echten Gleichgewichtszustände durchläuft, war die Anwendung der thermodynamischen Relation (1) für einen „reversiblen" Dehnungszyklus statthaft: Das Fließen der Probe war so klein, daß nur „Quasigleichgewichte" durchlaufen wurden.

Experimenteller Teil

1. Herstellung des Kationenaustauschers

Die Herstellung des Ionenaustauschers erfolgte nach der gleichen Methode, wie sie von Schlögl und Schödel[3] beschrieben wurde.

2. Aufnahme der Kraft-Dehnungsdiagramme

Für die Kraft-Dehnungsversuche wurde die in Abb. 8 dargestellte Apparatur verwandt. Die Klemmbacken waren aus V_2A-Stahl gefertigt. Das Gewicht an der Kompensationsvorrichtung wurde so gewählt, daß es das Eigengewicht der Küvette und des Gestänges mit der leeren Gewichtsauflage gerade aufhob. Die Küvette wurde von einer thermostatierten Außenlösung kontinuierlich durchspült (Temperaturkonstanz in der Küvette $\pm$ 0,1 °C). Die Messung der Längenänderung der Probe erfolgte mittels eines Kathetometers (Ablesegenauigkeit 0,01 mm). Die Probe wurde zur Vorbehandlung bei einer Temperatur von 77 °C in einer 0,025 m *KCl*-Lösung mit einem Gewicht von 1000 pond pro cm² belastet. Die in dieser Arbeit abgebildeten Meßpunkte wurden bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Konzentrationen alle an *einer* Probe aufgenommen. Die Zeit zwischen den einzelnen Belastungsstufen betrug 10—15 Minuten und war so gewählt, daß sich die Länge der Probe zeitlich nicht mehr änderte. Bei jeder Konzentration und Temperatur wurde die Längenänderung einmal für zunehmende und einmal für abnehmende Belastung gemessen, wobei die Gewichte um je 200 pond pro cm² geändert wurden.

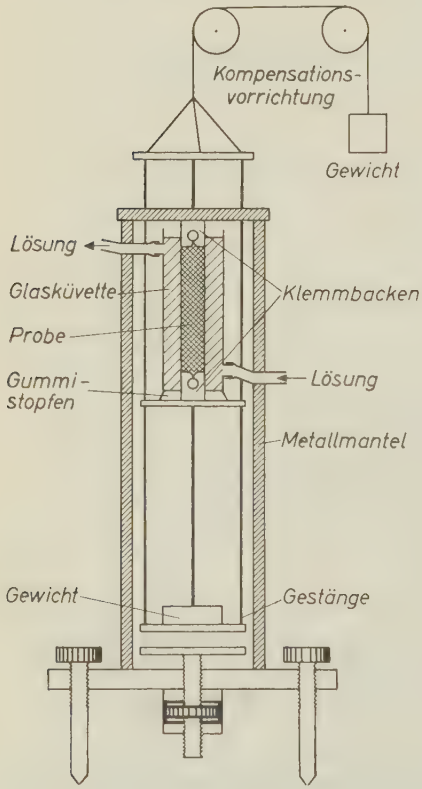


Abb. 8. Apparatur zur Aufnahme von Kraft-Dehnungsdiagrammen

[3] R. Schlögl und U. Schödel, Z. physik. Chem., Neue Folge 5 (1955) 372.

3. Streuversuche.

Es wurden aus derselben Ausgangssubstanz durch Kondensation in kleinen Reagenzgläsern (Durchmesser 8 mm) zylinderförmige Proben hergestellt. Nach der Quellung wurde die Probe in ein schlierenfreies Glasrohr mit größerem Durchmesser gebracht und durch drei Einstiche in der Wand auf die Rohrachse zentriert. Nach dem Einsetzen in die Kammer eines PULFRICH-Photometers wurde die Meßlösung gewünschter Konzentration in das Glasrohr gefüllt und — unter ständiger Thermostatierung — die Streuintensität als Funktion der Zeit gemessen.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 150—164 (1957)

On the Electrochemical Series of Metals in the Eutectic Melt of Sodium- and Potassium-Fluorides

By

KAI GRJOTHEIM*

With 3 figures

(Received 20. 11. 56)

Abstract

In connection with the question as to which of the two metals aluminum or sodium is the more noble with respect to a cryolite melt, a number of galvanic cells with molten fluorides were investigated. With nickel chosen as an arbitrary zero, the following electrochemical series was established at 850 °C:

Al^{III}	Mn^{II}	Cr^{III}	Fe^{III}	Co^{II}	Ni^{II}	Cu^{I}	Ag^{I}
− 1.5	− 1.04	− 0.70	− 0.12	− 0.07	0	+ 0.48	+ 0.64

Introduction

It has been a fairly widespread view that sodium is more noble than aluminum in molten cryolite[1, 2]. If this were so, the question would logically arise as to which other inversions in the elctrochemical series would be found in molten fluorides as compared to aqueous solution. This question has led to an investigation of a number of galvanic cells with molten fluorides as the electrolyte[3].

As is well known[4], the relative position of two metals in the electrochemical series is a measure of the change in GIBBS function, $\Delta G°$, for the process

$$Me_{I} + Me_{II}^{(+)}\ (\text{solv. } A) = Me_{I}^{(+)}\ (\text{solv. } A) + Me_{II}$$

* Present adress: Department of Metallurgy, University of Toronto, Canada.

[1] G. EGER, Handbuch der technischen Elektrochemie. Vol. 3, 2nd Ed. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1955, p. 172.

[2] G. KORTÜM and J. O'M. BOCKRIS, Textbook of Electrochemistry. Vol. II, Elsevier Publishing Company, Maastricht 1951, p. 478.

[3] K. GRJOTHEIM, Rapports présentés au Congrès International de l'Aluminium. R. Blanchard, Paris 1955, Tome 1, p. 131.

[4] W. A. PLESSKOW, Fortschr. Chem. **16** (1947) 254.

where "solv. A" denotes the solvent to which the electrochemical series refers. This process can be divided into two halfreactions of the type

$$Me_{\mathrm{I}} \rightarrow Me_{\mathrm{I}}(g) \rightarrow Me_{\mathrm{I}}^{z+}(g) + ze \rightarrow Me_{\mathrm{I}}^{z+}\,(\text{solv. } A) + ze\,.$$

The position of a metal in the series is thus dependent upon its sublimation energy, the ionization potential and the energy of solvation of its ion. The first two of these quantities are usually known, hence the standard potentials of the metals may give information as to their tendency for solvation in a given medium. The concept of solvation, however, does not have as definite a meaning in fused salts as in aqueous solutions (or in molecular solvents). In most cases, no reliable information exists concerning the formation of solvation complexes in fused electrolytes. Exceptions are instances where the complex formation is sufficiently pronounced to show as a separate compound in the phase diagram, as, e.g., cryolite in the system sodium fluoride-aluminum fluoride.

A comparison of the relative positions of two metals in the electrochemical series for one solvent with the relative positions for the same metals in the electrochemical series for another solvent gives information on the relative tendency for solvation for the two metal ions in the two solvents. The difference will give the change in GIBBS function for the reaction

$$Me_{\mathrm{I}}\,(\text{solv. } A) + Me_{\mathrm{II}}\,(\text{solv. } B) = Me_{\mathrm{II}}\,(\text{solv. } A) + Me_{\mathrm{I}}\,(\text{solv. } B)\,.$$

This is valid only when the two electrochemical series refer to the same temperature. This will not usually be the case when comparing fused salts with water solutions. In general, the reported measurements in fused salts are also at differing temperatures, so that the measurements cannot, in principle at least, be directly compared.

The temperature dependence of the change in GIBBS function is given by the GIBBS-HELMHOLTZS equation:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = -\Delta S^0$$

For the type of exchange reaction given above, ΔS^0 may be either positive or negative, with the result that the sequence of metals in the electrochemical series may be altered by changing temperature. Examples of this have been given for aqueous solutions.

The most commonly employed method for determining the electrochemical series in molten salts is to measure the decomposition voltage, for either the pure, fused salt or its solution in, e.g., alkali halides. It may also be done by calculating the decomposition voltages from the tabulated data for the GIBBS function. By comparing the series thus obtained at differing temperatures (but, of course, with the same anion) it is again shown that the sequence is altered in some cases[5].

In principle, investigations of the temperature coefficients would make it possible to take this effect into account, but too little work has as yet been done on this point. The influence of changing temperature will thus cause an uncertainty when the electrochemical series are compared for different solvents. Fortunately, as was shown by DELIMARSKII[6], solvation, or complex formation, has a relatively much stronger effect than temperature on the electrochemical series for different solvents, so that comparisons may be permissible even without corrections for differences in temperature.

The single potential of a metal in contact with its own ions cannot be measured; two electrodes have to be combined in a galvanic cell which may be one of several types. The most unambiguous and well defined is the "formation cell", e.g., for silver fluoride this could be written

$$Ag;\ AgF(N),\ NaF(1-N);\ F_2(g,\ 1\ \text{atm})\ \text{(inert electrode)}$$

where the cell reaction is $Ag + \frac{1}{2}F_2 = AgF(N)$.

A fluorine electrode can be easily imagined, but unfortunately it has not yet been realized experimentally. HILDEBRAND and SIMON[7] have described a number of unsuccessful attempts at using a fluorine electrode in molten potassium hydrogen fluoride.

Another type which lends itself more easily to experimental investigation is the concentration cell

$$Ag;\ AgF(N_1),\ NaF(1-N_1):NaF(1-N_2),\ AgF(N_2);\ Ag.$$

In contrast to the former one, this cell involves a liquid junction and consequently a liquid junction potential. This potential could in principle be calculated if the transference numbers were known at a series of concentrations, whereas in practice the transference numbers in fused salts are generally not known at any concentration. But by

[5] H. FLOOD, Kemisk **35** (1954) 43.

[6] YU. K. DELIMARSKII, Zhur. Fiz. Khim. **29** (1955) 28.

[7] J. H. HILDEBRAND and J. SIMON, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2223.

keeping the concentration of silver fluoride on both sides, i. e., N_1 and N_2, very low, one is justified in assuming that very nearly all of the transport is due to the alkali fluoride. In this case, the liquid junction is zero and the E.M.F. of the cell corresponds to the cell reaction

$$AgF(N_1) = AgF(N_2)\,.$$

This type of cell is obviously not suited for the measurements of standard potentials, but has been used experimentally to check the single electrode reaction for some of the metals.

If one half of the concentration cell is exchanged with another electrode, a "Daniell cell" is formed. A cell of this type which will be dealt with in the experimental part of this section is the following

$$Mn(s);\ MnF_2(N_1),\ \text{Alk. } F(1-N_1):\text{Alk. } F(1-N_2),\ NiF_2(N_2);\ Ni(s)$$

with the cell reaction

$$Mn(s) + NiF_2(N_2) = MnF_2(N_1) + Ni(s)$$

still assuming the concentrations to be small enough so that the liquid junction potential may be neglected. It may be noted in passing that for this type of cell, the liquid junction potential could not have been calculated thermodynamically, even if the transference numbers were well known.

It is difficult to estimate how large the concentrations on either side can be before the liquid junction potential becomes significant. In the following experiments, the maximum concentration used was less than 4 mole percent in all cases. It was experimentally verified that at these low concentrations, the liquid junction potential was less than the uncertainty in the E.M.F. measurements.

Before the standard potential of a metal, or rather the difference between two standard potentials can be determined, some convention has to be adopted regarding the standard state. When dealing with mixtures over a rather wide composition range, it is most convenient to choose the pure liquid as the standard state. In the present case, however, the measurements were carried out with rather dilute solutions. This makes it more convenient to refer to the infinitely dilute solution when defining the standard state. So here, by definition, the activity coefficient of the solute approaches unity as the solution is diluted, and the standard state is taken as a (hypothetical) state with unity concentration and yet with unity activity coefficient as in the infinitely dilute solution. This

definition corresponds to the one commonly used when dealing with aqueous solutions, except that for aqueous solutions the standard state has the molality equal to 1, whereas for the present purpose we will choose the state with mole fraction equal to 1 (that is to say, a hypothetical pure liquid).

The comparison between the electrochemical series of the metals in water solution and that in fused salts necessitates a comparison between measurements expressed in terms of molality and measurements expressed in terms of mole fraction. It will be shown in the following that, if the two metals to be compared in the two media both have the same valence, no adjustment will have to be made in the potential difference. When comparing metals of differing valence, an adjustment will in principle be necessary, but, as will be shown subsequently, this adjustment turns out to be of minor importance for our present purpose.

Consider a metal M with the electrode reaction:

$$M = M^{z+} + ze \ .$$

The variation of the potential with the activity of the ions is expressed by

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

where $a_{M^{z+}}$ is the ion activity. The thermodynamically doubtful meaning of ion activities will not be discussed any further here, since for sufficiently dilute solutions the activity can be replaced by the concentration thus

On the molality scale: $a_{M^{z+}} = m$

On the mole fraction scale: $a_{M^{z+}} = N$

This gives

$$E_m^0 - E_N^0 = \frac{RT}{zF} (\ln N - \ln m) \ .$$

For very dilute solutions we have $N = \frac{zF}{1000}$ where W is the molecular weight of the solvent. By combination

$$E_m^0 - E_N^0 = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{1000}{W} \ .$$

When changing from molality to mole fraction, this gives for the difference between the standard potentials of two metals M with the ion M^{z+} and L with the ion L^{y+}

$$E_m^0(M) - E_m^0(L) = E_N^0(M) - E_N^0(L) - \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{y}\right) \frac{RT}{F} \ln \frac{1000}{W} \ .$$

It will be seen that if the valences of the two metals are the same, i.e., $z = y$, the potential difference is the same on the two concentration scales.

The electrochemical series of the metals in aqueous solution is generally refered to a molality scale, whereas all of the other data given in Table 3 are on a mole fraction basis. It is then more convenient to adjust the aqueous series to a mole fraction scale. The adjustment in this case will be (at 298 °K)

$$-0.104\left(\frac{1}{z}-\frac{1}{y}\right)\text{volt}.$$

For $z = 1$ and $y = 2$ the adjustment is -0.052 volt, for the values 2 and 3 it is -0.017 volt. Divalent nickel is chosen as reference electrode in the following so that the case 1—3 does not appear.

This adjustment, then, is found to be rather small. As already mentioned, the adjustment due to differences in temperature has to be left out because of insufficient data, although this latter adjustment might be of more importance. Hence it may be permissible to neglect the adjustment arising from different concentration scales as well, particularly since it is of the same order of magnitude as the experimental uncertainty for most of the data given in Table 3.

Experimental

The apparatus for galvanic cell measurements is shown in Figs. 1 and 2. The furnace was an ordinary vertical tube furnace of the same type as used for the cryoscopic measurements.

The furnace tube was a Pythagoras tube, inside of which was placed a tube of heat resistent steel to protect the Pythagoras tube against attack from fluoride vapors. The heater windings were of Kanthal *A* wire, wound bifilar and with closer spacing towards the ends to compensate for the extra heat loss there. Stabilized current was used for the heating, as no temperature controller was available. As thermal insulation in the lower end of the tube, a cylinder of porous refractory brick (Borgestad Poros) was used; in the upper end, circular shields made from alundum cement were employed. Because of the corrosive nature of the melts, it was inadvisible to keep the crucibles and accessories in the furnace during the heating up period. Instead, the furnace was made to slide up and down while the crucible holder etc. was mounted in a fixed position. In this way, the preheated furnace could be quickly slid into position.

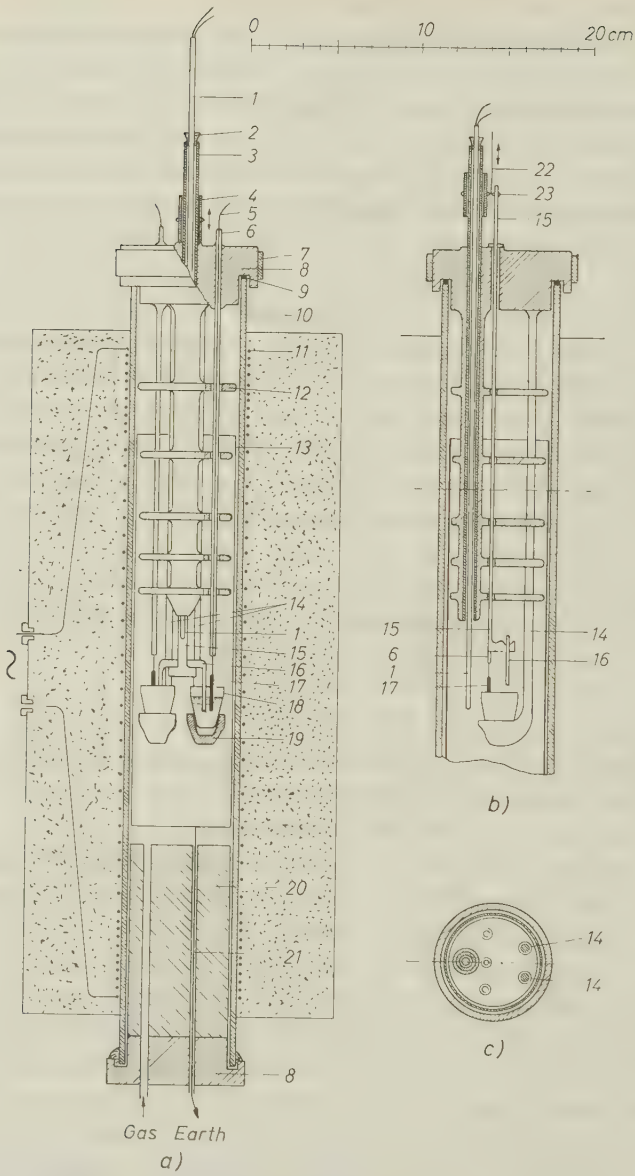


Fig. 1. Diagram of furnace with cells and equipment. a) Front view, b) Side view c) Cross section. 1 Alumina thermocouple sheath (somewhat raised in front view for a better view of the salt bridge holder in the furnace tube). 2 Rubber stopper 3 Pythagoras tube fastened at the alundum top 8 with alundum cement (and coated with alundum cement to protect against fluoride attack). 4 Short piece

It proved to be of importance for the stability of the potentials that the furnace atmosphere be free of oxygen and water vapor. Nitrogen or argon was used, after passage over hot copper turnings and drying by sulfuric acid and phosphorus pentoxide.

The galvanic cell consisted essentially of two platinum crucible containing the fused electrolytes and the metal electrodes. The electrolytic contact between the half-cells was provided by means of a salt bridge, which should preferably have been of a porous, non-conducting material which acts as a wick for the molten electrolytes. No material, however, was found that fulfilled these requirements and at the same time did not dissolve in the molten fluorides.

The best alternative found was to use rods or tubes of sintered alumina for the bridge. (Because of the non-porous character of this material, the bridges were dipped in an aqueous solution of alkali fluorides and dried before use.) Still the bridge did not stand up against the molten fluorides for any length of time. As mentioned earlier, highly sintered alumina is attacked along the grain boundaries by molten fluorides, so that the bridge would crumble without any appreciable dissolution of the alumina in the melt. To avoid this difficulty, the bridge was mounted on a vertical alumina rod which

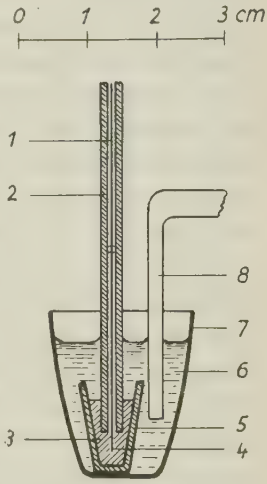


Fig. 2. The experimental arrangement with liquid aluminum as one electrode.

1 Platinum lead to the electrode. 2 Alumina tube. 3 Liquid aluminum. 4 Connection wire of wolfram. 5 Alumina crucible. 6 Salt melt. 7 Platinum crucible. 8 Part of the salt bridge.

---

of Pythagoras tube sliding outside of 3 as a guide for the movement of the salt bridge. 5 Platinum leads to the electrodes, sealed at the top with FISHERS High-Pyseal cement. 6 Alumina tube to the electrodes. 7 Steel ring to hold the cover and accessories. 8 Cover, made of alundum cement. 9 Gasket, impregnated asbestos. 10 Pythagoras furnace tube. 11 Heat windings. 12 Alundum radiation shields. 13 Heat resistant steel tube. 14 Rods of alumina to carry the crucible holders. 15 Holder for the salt bridge (raised in side view). 16 Salt bridge. 17 Electrodes. 18 Platinum crucibles. 19 Crucible holders made of alundum cement. 20 Refractory brick. 21 Ground wire. 22 Wire to raise and lower the salt bridge holder. 23 Brass clamp.

[8] H. FLOOD, T. FØRLAND and K. MOTZFELDT, Acta chem. scand. 6 (1952) 257.

could be moved up and down, so that the salt bridge could be dipped into the melt during the short intervals when the E.M.F. was measured.

The electrical resistance of a salt bridge of this type at the temperature of the measurements is fairly high, at times as much as 10,000 ohms. This calls for reliable electrical insulation of the cell. At temperatures of 800°—1000°C, most refractories acquire a perceptive conductivity, in particular when they are exposed to fluoride vapors or sputtering from the melts. The refractories will have the character of ionic conductors, which not only cause a leakage in the circuit, but may cause a superimposed potential. This point is discussed by FLOOD, FØRLAND and MOTZFELDT[8]. By the arrangement shown in Fig. 1, reliable insulation was secured in such a way that the crucible supports, the electrode terminals and the suspender for the salt bridge were all separated from each other and from the radiation shields throughout the hot zone of the furnace. The resistance at about 900°C with the salt bridge removed, was found with this arrangement to be about 60 megohms.

At first it was planned to use sodium fluoride as a solvent, and later on cryolite. But at the melting point of sodium fluoride (994°C), the evaporation of the melt and the resulting attack on the apparatus are rather pronounced. Hence it was decided to work with the sodium fluoride-potassium fluoride eutectic with melting point 710°C (40 mole percent of sodium fluoride). Most of the measurements were carried out in this eutectic mixture at 850°C, which was found to be the highest temperature for reasonably successful measurements.

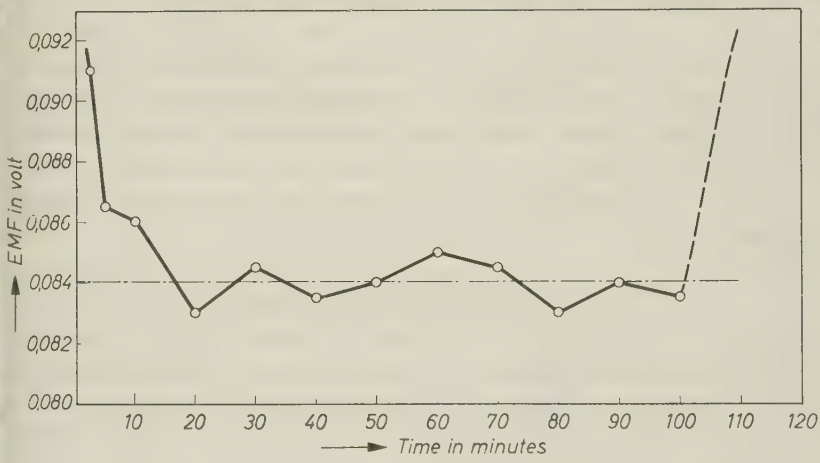
The NaF and KF used were the purest preparations from E. MERCK, Darmstadt. CuF, AgF, MnF_2, CrF_3 and AlF_3 were chemically pure preparations from New Metals and Chemicals Ltd., London. The metals used for the electrodes were all certified to contain more than 99.5 percent of the respective metals.

All of the metals except aluminum were solids at the temperature of the measurements. For these, the electrodes were made from wire or sheet. The electrodes were welded onto platinum terminals a short distance above the melt, so that no thermal E.M.F. occurred.

For aluminum, which is liquid at the temperature in question, the experimental difficulties were greater. Fig. 2 shows the experimental arrangement in this case. The liquid aluminum was contained in a small alumina crucible. A tungsten wire, protected against the molten

fluoride by an alumina tube that extended down the liquid aluminum, served as electrical connection.

The temperature was measured with a *Pt — Pt* 10% *Rh* thermocouple connected to a potentiometer. For the concentration cells, the same potentiometer was used for measuring the E.M.F. of the cell. For the Daniell cells, a vacuum tube voltmeter was used, so that the readings could be taken more rapidly and consequently the salt bridge had to stay in the melt for very short periods only. This resulted in



3

Fig. 3. E.M.F. versus time for the nickel-nickel fluoride concentration cell (first of cells given in Table 1)

better reproducibility. It might be argued that with this method the potential is not given a chance to come to equilibrium; it is assumed, however, that the processes occurring at the electrodes are quite rapid at these temperatures, as is indicated by the fair reproducibility of the potentials measured by this "dipping" method.

The procedure was usually as follows. Salt mixtures of the compositions wanted were weighed into the two platinum crucibles. The concentrations of the metal salts added were chosen in such a way that the logarithmic terms in the expression for the potentials would cancel. Prior to the measurements, the furnace was heated to a temperature somewhat above 900 °C when the measurements were to be made at 850 °C. After placing the crucibles in position, a rapid current of inert gas was passed through the furnace which was temporarily provided with a loose cover. This cover was then removed and the furnace

quickly raised into position with the gas stream going. The superheating of the furnace helped in reaching the desired temperature of the cell rapidly. Within half an hour, the temperature in the furnace was constant to within $\pm 3°$, and the salt bridge and the electrodes were lowered into the melt. To check that the electrodes were dipping into the melt, the cell resistance was tested with a Megger (insulation tester). Then the E.M.F. was read and the salt bridge raised again. The E.M.F. reading was repeated at intervals ranging from three to ten minutes as the case might be. With the salt bridge constantly down in the melt, it was invariably found that the E.M.F. decreased with time, whereas when it was raised again after each reading, the E.M.F. remained fairly constant. A run usually lasted from one to a maximum of two hours before the potential went astray, usually because of failure of the bridge. Fig. 3 shows a plot of E.M.F. versus time for one of the more successful runs, in this case a nickel fluoride concentration cell.

Results and Discussion

At first a few concentration cells were measured in order to check the proper functioning of the electrodes, and also to check the valence of the ion in the melt, particularly for chromium. The results of the concentration cells are given in Table 1. The theoretical values of the potentials are given by the expression

$$E_{calc} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{N_1}{N_2}$$

where N is the mole fraction of the metal fluoride in the eutectic mixture.

Table 1. *E.M.F. Measurements in concentration cells*

Me	*MeF z*	MeF_z Mole percent		T_{obs} °K	E_{obs} volt	E_{calc} volt
		$100\,N_1$	$100\,N_2$			
Ni	NiF_2	0.532	3.34	1082	0.084	0.086
Ni	NiF_2	0.452	1.282	1092	0.045	0.049
Mn	MnF_2	0.130	1.02	1102	0.080	0.097
Cr	CrF_3	0.401	3.84	1088	0.065	0.071[1]
						0.105[2]

[1] Calculated with trivalent chromium.
[2] Calculated with divalent chromium.

It appears that the experimental values show satisfactory agreement with the calculated ones, which indicates that the electrodes function reversibly and that the metals dissolve with the same valence as is common for the corresponding pure fluorides. The deviations that appear may be due to deviations from ideal behavior of the mixtures, but it should be noted that they lie within the experimental uncertainty. Manganese showed less reproducibility than nickel and chromium. The results do show, however, that ions of lower valence do not appear in significant amounts, as this would have caused deviations in the other direction, i.e., $E_{obs} > E_{calc}$.

Next, a number of metals and their fluorides were combined with nickel and its fluoride in Daniell cells, the sodium fluoride-potassium fluoride eutectic still serving as solvent, at 850 °C. Reproducible potentials were obtained. Shortly after the electrodes were lowered into the melt, the potential kept oscillating, but after a few minutes it became stable and remained so for half an hour to one hour. This could be repeated with the same result, and hence the stable potential is regarded as the equilibrium value. Except for aluminum, the values were constant to within $\pm$ 0.03 volt. The cells with the liquid aluminum showed more variation of the potential, viz. $\pm$ 0.10 volt; this was probably due to the attack of the fluorides on the alumina crucible.

In addition to the cells with nickel as one electrode, the cells *Al — Cr* and *Mn — Cr* were measured. This furnishes data for a check on the liquid junction potentials, as will be shown below.

The results of the Daniell cells are given in Table 2. The concen-

Table 2. *E.M.F. of the Daniell cells. The first metal of each pair is the negative pole in the observations*

No.	Metal combination	Valences	E_{obs} volt	T °K
1	*Cr — Ni*	III — II	0.70	1121
2	*Mn — Ni*	II — II	1.04	1118
3	*Mn — Cr*	II — III	0.35	1120
4	*Al — Ni*	III — II	1.50	1118
5	*Al — Cr*	III — III	0.75	1120
6	*Ni — Ag*	II — I	0.64	1119
7	*Fe — Ni*	III — II	0.12	1121
8	*Co — Ni*	II — II	0.07	1120
9	*Ni — Cu*	II — I	0.48	1122

trations of the metal fluorides were of the same order of magnitude as given for the concentration cells, and, as already mentioned, chosen in such a way as to cancel when comparing the different potentials.

If the liquid junction potentials are zero, then the E.M.F.'s of the Daniell cells should be additive, e.g.,

$$\begin{array}{ccc} E_{Cr-Ni} + & E_{Mn-Cr} = & E_{Mn-Ni} \\ 0.70 & 0.35 & 1.04 \end{array}$$

The values from Table 2 are entered below the respective cell symbols. It will be seen that the difference between the left-hand sum and the right-hand observed potential is only 0.01 volt, an agreement which is far better than would be expected. Correspondingly

$$\begin{array}{ccc} E_{Cr-Ni} + & E_{Al-Cr} = & E_{Al-Ni} \\ 0.70 & 0.75 & 1.50 \end{array}$$

Again the agreement is well within the experimental uncertainty. Hence it seems justified to assume that neglecting the liquid junction potentials does not cause any significant error.

In Table 3, the electrochemical series of metals obtained in these measurements is compared with the series for aqueous solution, as well as with a number of series for other fused salt solvents. As appears from the table, the observed decomposition voltages for the pure metal chlorides are considerably lower than the decomposition voltages for the same metal chlorides dissolved in a fused chloride mixture. The same holds for the metal fluorides. It should be noted that if the solutions behaved ideally, the potentials appearing in the table would be identical for pure and for dissolved metal salts, as the concentration terms have already been taken into account when making the table. Thus the difference must be due to complex formation, that is, the metal ion is more strongly bonded in the solution than corresponds to ideality. The same has been demonstrated by DELIMARSKII[6] for bromides and iodides. The difference in the potential may be taken as a measure of the difference in complex formation, or solvation, for different media.

The smaller irregularities in the table should not be given too much significance, particularly since both observed and calculated values are rather uncertain in a number of cases. It is the general trend of the figures that deserves interest. With this in mind, it will be noted that

Table 3. *Some electrochemical series*

System	Source	Temp. °C	Metal and its valence in the electrolyte								
			Na^{I}	Al^{III}	Mn^{II}	Cr^{III}	Co^{II}	Ni^{II}	Fe^{III}	Cu^{I}	Ag^{I}
Aqueous solution	KORTÜM-BOCKRIS[2]	25	− 2.48	− 1.43	− 0.82	− 0.48	− 0.04	0	+ 0.14	+ 0.75	+ 1.03
Pure metal fluoride	Calculated from thermodynamic data given by GLASSNER[12]	850	− 2.01	− 1.12	− 0.69	− 0.42	0	0	+ 0.07	+ 0.73	+ 1.05
Metal fluoride in eutectic $NaF-KF$	Observed from galvanic cells, this work	850		− 1.5	− 1.04	− 0.70	− 0.07	0	− 0.12	+ 0.48	+ 0.64
Pure metal chloride	From DELIMARSKII[5] from observed decomposition potentials	700	− 2.36	− 0.58	− 0.85		+ 0.06	0		+ 0.29	+ 0.19
Metal chloride in $NaCl-KCl-SrCl_2$	,,	700	− 2.46	− 0.72	− 0.96		− 0.02	0		+ 0.10	+ 0.06
Metal chloride in $NaCl-AlCl_3$	,,	700			− 0.90		− 0.17	0		− 0.21	− 0.28

the difference in solvation between aluminum and nickel is about the same in fused alkali fluoride eutectic as in aqueous solution. The presence of alkali fluoride causes the aluminum to be considerably less noble than in pure aluminum fluoride. This effect may be explained by the strong tendency of the aluminum ion to form the complex ion AlF_6^{3-}.

As stated at the outset, it has not yet been possible to realize a sodium electrode at the temperature in question or in this environment; hence the difference in potential between sodium and aluminum is not open to direct experimental investigation in this way. The sodium ion, however, with its larger ionic radius and lower charge, shows no pronounced complexing ability. It may thus be anticipated that with respect to nobility aluminum and sodium will approach each other more closely when aluminum fluoride is dissolved in sodium fluoride, than the calculated difference for the two pure fluorides. On the other hand, the fact that it was possible to establish a reversible aluminum electrode would indicate that aluminum must be more noble than sodium in the alkali fluoride eutectic[9, 10, 11, 12]. But the difficulties encountered in obtaining a stable potential may suggest that the difference is fairly small.

Institutt for Silikatforskning, Norges tekniske högskole, Trondheim, Norwegen

[9] R. PIONTELLI, Chim e Ind. **22** (1940) 501; ref.: C. A. **35** (1941) 2795[5].

[10] K. GRJOTHEIM, XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry; Stockholm 1953, Abstract of Papers, p. 59.

[11] R. PIONTELLI and G. MONTANELLI, Alluminio **22** (1953) 672.

[12] K. GRJOTHEIM, Alluminio **22** (1953) 679.

[13] A. GLASSNER, A Survey of the Free Energies of Formation of the Fluorides, Chlorides and Oxides of the Elements to 2500°K. Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois 1953.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 165—181 (1957)

The Electromotive Force of Cells Containing Dodecyl Ammonium Chloride

By

ERIC HUTCHINSON and LORRAINE WINSLOW

With 6 figures

(Received 28. 11. 56)

Zusammenfassung

An einer galvanischen Kette mit Dodecylammonchlorid wurde die Temperaturabhängigkeit der EMK, sowie ihre Beeinflussung durch zugegebene Salzsäure untersucht. Die Ergebnisse werden als Beweis gedeutet, daß die Mizellenbildung analog der Bildung einer Phase betrachtet werden muß. Berechnungen der hierbei auftretenden Energieänderungen zeigen, daß Dodecylammonchlorid in seinen Mizellen einen etwas höheren Organisationsgrad besitzen dürfte als die Alkylsulfate.

Summary

From measurements on a cell involving dodecyl ammonium chloride the effects of changes of temperature and added hydrochloric acid on the emf. have been studied. The results of the measurements have been interpreted to demonstrate that the formation of micelles is analogous to the formation of a phase, and calculations of the energy change associated with this process show that dodecyl ammonium chloride is rather more highly organized in its micelles than are alkyl sulfates.

Introduction

In a recent paper[1] it was pointed out that the equilibrium constants involved in the formation of detergent micelles by reactions such as the following,

$$pC^+ + qA^- \rightleftharpoons CpAq^{+(p-q)} \qquad (1)$$

[1] E. HUTCHINSON, A. INABA and L. G. BAILEY, Z. physik. Chem. Neue Folge 5 (1955) 344.

are so large, in the case of alkyl sulfates, that it becomes legitimate to treat the formation of micelles as a pseudo phase-transition. We have now extended this to the example of dodecyl ammonium chloride. According to this treatment the critical micelle concentration (CMC) may be regarded as a saturation point for single detergent ions; above this concentration the pseudo-phase consisting of micelles forms, and any detergent in excess of this concentration which is added to the solution is entirely in the form of micelles.

It has been shown that on this basis[1] it is legitimate to obtain an approximate value for the heat of micelle formation by using equation 2.

$$\frac{\partial \log (CMC)}{\partial T} = \frac{\Delta Hm}{RT^2} \tag{2}$$

There is little accurate data available on the effect of temperature on the CMC of cationic detergents, so that calculations of ΔHm for these materials are necessarily rather crude. Moreover, despite repeated experiment, it has not proved possible to obtain the heat of micelle formation for dodecyl ammonium chloride by direct calorimetric measurement, as has been possible for sodium decyl and sodium dodecyl sulfates[2, 3, 4]. The experiments on dodecyl ammonium chloride have always failed due to complicating thermal effects, which we believe to have been caused by hydrolysis or some other chemical reaction.

In the course of our work we have had occasion to measure the e.m.f. of galvanic cells containing dodecyl ammonium chloride, and from the results of these experiments it is possible to reach certain conclusions about the pseudo-phase behavior of dodecyl ammonium chloride micelles, and to make rough calculations of the heat of micelle formation for this compound. This paper presents these results and calculations.

Theoretical

In order to study further the properties of detergent solutions, we have measured the e.m.f. of the cell,

$$H_2 \,|\, HCl(m_1), \quad C_{12}H_{25}NH_3Cl(m_2) \,|\, AgCl \,|\, Ag \tag{A}$$

[2] E. HUTCHINSON, K. MANCHESTER and L. WINSLOW, J. physic. Chem. **58** (1954) 1125.

[3] E. HUTCHINSON and L. WINSLOW, J. physic. Chem. **60** (1956) 122.

[4] E. D. GODDARD and G. C. BENSON, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 409.

at 30° and 40°C for m_1 values of 0.0025, 0.01, 0.05, and 0.1 molal. The values of m_2, the concentration of dodecylammonium chloride, were varied from 0 to 0.05 molal at each m_1 concentration.

The absence of a liquid junction allowed us to obtain information which is thermodynamically accurate compared to results obtained by using a cell in which a liquid junction potential must be considered. The cell used in our work has the added advantage of containing electrodes which have been thoroughly studied by a number of investigators so that the preparation of the electrodes and the evaluation of E° presented no problem.

The purpose of the hydrochloric acid was to inhibit hydrolysis and to decrease the resistance of the cell as well as to allow us to study the effect of HCl on the detergent. Previous to the experimental work, we had assumed that information on the cell,

$$H_2 \,|\, C_{12}H_{25}NH_3Cl(m_2) \,|\, AgCl \,|\, Ag \tag{B}$$

could be obtained by plotting E versus a function of $m_1 + m_2$ at several m_2 concentrations and extrapolating to $m_1 = 0$. We found later, however, that the shape of the curve was such as to prevent us from obtaining an accurate extrapolation. Hence, for the present, our results are limited to those obtained on cell (A).

The following reaction occurs in the cell we have studied:

$$AgCl(s) + {}^1/_2H_2 + H_2O \rightarrow Ag(s) + H_3O^+ + Cl^-.$$

The electromotive force of this cell is given by

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln m_{H_3O^+} \cdot m_{Cl^-} \cdot \gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \tag{3}$$

for the hydrogen at a pressure of one atmosphere. E° is the standard electrode potential of the silver-silver chloride electrode, $m_{H_3O^+}$ and m_{Cl^-} are the molalities of H_3O^+ and Cl^- respectively, and $\gamma_{H_3O^+}$ and γ_{Cl^-} are the activity coefficients of the ions.

From experimental data on cell (A) for m_2 values less than the CMC it is possible to calculate the hydrolysis constant for dodecylammonium chloride by a method used by HARNED and OWEN[5] and others[6, 7, 8]

[5] H. S. HARNED and B. OWEN, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 5079.
[6] H. S. HARNED and R. W. EHLERS, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1350.
[7] W. J. HAMER, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 860.
[8] H. S. HARNED and B. B. OWEN, Chem. Reviews **25** (1939) 31.

for the determination of dissociation constants by electromotive force means. In the cells in which the concentration of detergent is below the *CMC*, the detergent hydrolyzes according to the following reaction:

$$RNH_3^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + RNH_2 \,.$$

The hydrolysis constant for this reaction is given by

$$K_h = \frac{a_{H_3O^+}\, a_{RNH_2}}{a_{RNH_3^+}} = \frac{m_{H_3O^+}\, m_{RNH_2}}{m_{RNH_3^+}} \cdot \frac{\gamma_{H_3O^+}\, \gamma_{RNH_2}}{\gamma_{RNH_3^+}} \tag{4}$$

where $m_{H_3O^+} = m_1 + m_{RNH_2}$ and $m_{RNH_3^+} = m_2 - m_{RNH_2}$ and, therefore

$$K_h = \frac{(m_1 + m_{RNH_2})\,(m_{RNH_2})}{(m_2 - m_{RNH_2})} \cdot \frac{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{RNH_2}}{\gamma_{RNH_3^+}}$$

Rearranging equation (3) we have

$$\frac{(E - E^\circ)\,F}{2.3\,RT} + \log m_{Cl^-} + \log \gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{Cl^-} = -\log m_{H_3O^+} \tag{5}$$

Since $-\log m_{H_3O^+} = -\log K_h + \log \frac{m_{RNH_2}}{(m_2 - m_{RNH_2})} + \log \frac{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{RNH_2}}{\gamma_{RNH_3^+}}$ and $m_{Cl^-} = m_1 + m_2$, equation (5) becomes

$$\frac{(E - E^\circ)\,F}{2.3\,RT} + \log (m_1 + m_2) + \log \frac{(m_2 - m_{RNH_2})}{m_{RNH_2}}$$
$$= -\log K_h - \log \frac{\gamma_{RNH_3^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{RNH_2}} \,. \tag{6}$$

The ratio, $\frac{RNH_3^+\, Cl^-}{RNH_2}$, is unity at infinite dilution, and it varies little from unity at low ionic strengths. The activity coefficients of ionic species may be evaluated approximately by means of the DEBYE-HÜCKEL limiting law. If the left-hand side of equation (6) is plotted against the square root of the ionic strength and extrapolated to $I = 0$, the quantity, $-\log K_h$, is obtained. Since m_{RNH_2} is also unknown it is necessary to assume a value for K_h, calculate m_{RNH_2} from this and substitute the values in equation (6). The more accurate value for K_h which is obtained may again be used to correct m_{RNH_2} and the process repeated until the value for K_h obtained is equal to the value assumed.

Preliminary calculations of the results of our experiments, however, indicate that in the acid solutions used, hydrolysis has been negligibly small. Until we have the means of obtaining information on cell (B), either by calculation or by experimental determination, our results

cannot be considered complete. The procedure of extrapolating to infinite dilution in the hydrochloric acid solutions used as well as the applicability of the DEBYE-HÜCKEL theory to such solutions should be seriously considered.

If we assume that above the *CMC* (and below 0.05 m) the detergent solution is essentially a saturated solution with respect to the single ionic species, then in terms of the chemical potential μ,

$$\begin{aligned}\mu_{(RNH_3)_p(Cl)_q^{(p-q)}} &= p\,\mu_{RNH_3^+} + q\,\mu_{Cl^-} \\ &= p\,(\mu^\circ_{RNH_3^+} + RT \ln a_{RNH_3^+}) \\ &\quad + q\,(\mu^\circ_{Cl^-} + RT \ln a_{Cl^-})\,;\end{aligned}$$

$\mu^\circ_{RNH_3^+}$ and $\mu^\circ_{Cl^-}$ are constant at a given temperature and μ is a constant as long as the solution is saturated; hence,

$$p \ln a_{RNH_3^+} + q \ln a_{Cl^-} = \text{constant}$$

or

$$(a_{RNH_3^+})^p\,(a_{Cl^-})^q = K_s = m^p_{RNH_3^+} \cdot m^q_{Cl^-} \cdot \gamma^p_{RNH_3^+} \cdot \gamma^q_{Cl^-}\,. \tag{7}$$

That is, by considering the formation of micelles as equivalent to the precipitation of an insoluble salt, a "solubility product" may be obtained. From data on cell (A) the "solubility product" for dodecylammonium chloride may be evaluated at least approximately for the several concentrations of acid used in the following manner.

Rearranging equation (3) we have

$$\frac{(E - E^\circ)\,F}{2.3\,RT} + \log a_{H^+} = -\log a_{Cl^-}$$

From equation (7),

$$\log K_s = p \log a_{RNH_3^+} + q \log a_{Cl^-}$$

or

$$-\log a_{Cl^-} = -\frac{1}{q} \log K_s + \frac{p}{q} \log a_{RNH_3^+}$$

Hence,

$$\frac{(E - E^\circ)\,F}{2.3\,RT} + \log a_{H^+} - \frac{p}{q} \log a_{RNH_3^+} = -\frac{1}{q} \log K_s$$

which may be written

$$\begin{aligned}\frac{(E - E^\circ)\,F}{2.3\,RT} + \log m_1 - \frac{p}{q} \log m_{RNH_3^+} \\ = -\frac{1}{q} \log K_s - \log \gamma_{H^+} + \frac{p}{q} \log \gamma_{RNH_3^+}\end{aligned} \tag{8}$$

if we assume negligible hydrolysis in the acid solutions used, i.e. $m_{H^+} = m_1$.
Furthermore,

$$m_{micelles} = \frac{m_2 - m_{RNH_3^+}}{p} = \frac{m_1 + m_2 - m_{Cl^-}}{q}$$

and, therefore,

$$m_{RNH_3^+} = m_2 - \frac{p}{q}(m_1 + m_2 - m_{Cl^-}) \tag{9}$$

From the above relations it is possible to calculate the "solubility product", K_s, for dodecylammonium chloride by a method of successive approximations similar to that described previously. A complicating factor in the case of cell (A) is that we have no information on the charge on the micelle in the various acid solutions used. From light-scattering data[9], however, we obtain the values $p = 133$, $q = 118$ for dodecylammonium chloride in the absence of added electrolyte. If we assume, therefore, that q may vary from 118 to 133, i.e. the charge on the micelle may vary from $+15$ to 0, it is possible to calculate K_s within a range of values.

The constant, K_s, may be evaluated to a first approximation in the following manner: substitute values obtained at the *CMC* in the equation

$$\frac{(E - E^\circ)F}{2.3\,RT} + \log m_{H^+} + \log m_{Cl^-} = -\log \gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}$$

where $m_{H^+} = m_1$ and $m_{Cl^-} = m_1 + m_{cmc}$. Assume $\log \gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-} = \log \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{RNH_3^+}$ and that $\log \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{RNH_3^+}$ immediately below the *CMC* is equal to $\log \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{RNH_3^+}$ immediately above the *CMC*. Then using the equation

$$\frac{(E - E^\circ)F}{2.3\,RT} + \log m_{H^+} + \frac{(q-p)}{q}\log \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{RNH_3^+} - \frac{p}{q}\log m_{RNH_3^+} = -\frac{1}{q}\log K_s$$

where $m_{H^+} = m_1$ and $m_{RNH_3^+} = m_{cmc}$, solve for $\log K_s$.

In the present report we have evaluated, from data obtained from measurements on cell (A), the effect of hydrochloric acid in the *CMC* of dodecylammonium chloride and have made calculations to determine approximately the value for the "solubility product". Refinements in the calculations are being made, and the results will be reported at a later date.

[9] E. HUTCHINSON, J. Colloid Sci. 9 (1954) 191.

Several investigators have measured the properties of detergents by electromotive force means prior to our work. KOLTHOFF and JOHNSON[10] have determined the e.m.f. of the cell

$$Ag \text{ laurate} \mid K \text{ laurate } (C_1), KNO_3\ (C_2), \mid\mid KCl \text{ (sat'd)} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg.$$

This cell has the disadvantage of having a liquid junction; the investigators are able to conclude from their data, however, that the activity of the laurate ion changes with the concentration of potassium laurate in a manner similar to that of an anion in a uni-valent strong electrolyte at concentrations below the *CMC*. Above the *CMC*, however, the activity of the laurate ion remains constant up to a concentration of 0.1 *M* potassium laurate.

In addition, the acid form of a number of detergents has been studied rather extensively. Using the glass electrode WALTON[11] has measured the e.m.f. of the cell

$$Ag \mid AgCl \mid HCl\,(0.1\ M) \mid \text{glass} \mid HC_{12}H_{25}SO_3 \mid Hg_2(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \mid Hg.$$

TARTAR, LINGAFELTER, et al.[12] also studied 1-dodecanesulfonic acid using concentration cells with liquid junction for the concentration range 0 to 0.02 *m* of the type

$$Pt, H_2 \mid C_{12}H_{25}SO_3H\,(m_1) \mid\mid C_{12}H_{25}SO_3H\,(m_2) \mid H_2, Pt$$

and cells without liquid junction of the type

$$Pt, H_2 \mid C_{12}H_{25}SO_2H\,(m) \mid Hg_2(C_{12}H_{25}SO_3)_2 \cdot 2\,H_2O\,(s) \mid Hg$$

for the concentration range 0.01 to 0.4 m, and MCBAIN and WILLIAMS[13] investigated cells of the type,

$$Pt, H_2 \mid C_{16}H_{33}SO_3H \mid\mid \text{sat'd } KCl,\ 0.1\ N\ KCl \mid Hg_2Cl_2, \mid Hg.$$

Experimental

The pyrex cell used in this work is shown in Fig. 1. It consisted of six parts: the silver-silver chloride electrode and its corresponding cell (A), the hydrogen cell and two electrodes (B), and a connecting bridge (C). Hydrogen entered the cell by means of (D).

[10] I. M. KOLTHOFF and W. F. JOHNSON, J. physic. Chem. **52** (1948) 22.

[11] H. F. WALTON, J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 1180.

[12] L. L. NEFF, O. L. WHEELER, H. V. TARTAR and E. C. LINGAFELTER, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 1889.

[13] J. W. MCBAIN and R. C. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2250.

The hydrogen was prepared by the electrolysis of a 20% solution of sodium hydroxide using a nickel cathode and anode in a cell very similar to that recommended by PALMER[14]. A selenium rectifier and a transformer—primary 115 volts, secondary 36 volts—were used in conjunction with a powerstat to convert 110 volts a.c. to approximately 12 volts d.c. with a cirrent of 5 amps. through the cell.

The hydrogen electrodes were prepared by cleaning the platinum surfaces until small bubbles escaped from the surface of the electrodes when each was made the cathode in a 5% solution of sulfuric acid. The clean surfaces were then platinized by making each alternately the

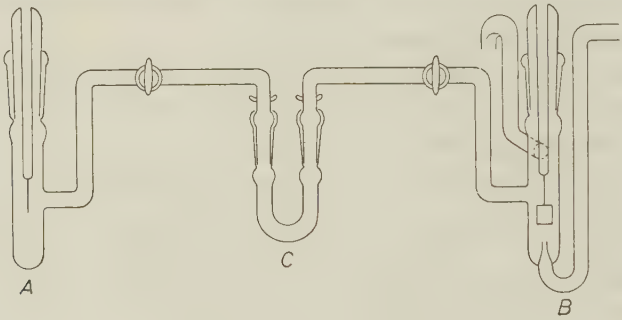


Fig. 1

cathode in a 2% solution of chloroplatinic acid containing a trace of lead acetate, using a reversing switch and two dry cells in series. The electrodes were then washed in distilled water and each was made the cathode in a 5% solution of sulfuric acid for 20 minutes using a clean strip of platinum for the anode. The electrodes were suspended in distilled water when not in use.

The silver-silver chloride electrode was prepared by electrolysis of a 1% solution of potassium silver cyanide using the clean platinum wire electrode as the cathode and a piece of platinum foil as the anode. The solution was electrolyzed for 8 hours at 0.3 milliamp. After 4 hours the electroplating solution was replaced by a fresh solution. The electrode was then suspended in distilled water which was changed at least every two days for 3 weeks in order to insure removal of the cyanide ion. Silver chloride was then added to the silver electrode by electrolyzing it as the anode in a 0.1 *M* hydrochloric acid solution for

[14] W. G. PALMER, Experimental Physical Chemistry, Cambridge University Press (1939) p. 213.

30 minutes at 1 milliamp. The procedure was repeated twice making three silver-silver chloride electrodes in all. Upon checking against the hydrogen electrodes, however, one of the three electrodes gave a better performance with respect to rate of attainment of equilibrium and reproducibility so that it was used for all of the succeeding measurements.

Finally a constant-boiling mixture of hydrochloric acid was prepared, and the required solutions of hydrochloric acid were prepared by dilution of a weighed quantity of the constant-boiling mixture. The detergent solutions were prepared on a molality basis by dissolving a weighed quantity of dodecylammonium chloride in 100 cc. of hydrochloric acid containing a known quantity of hydrogen chloride, using a calibrated pipet. The dodecylammonium chloride was prepared from dodecylamine supplied by the Research Division of Armour and Co. by dissolving the latter in ethyl alcohol, adding hydrochloric acid slowly. The alcohol was partially removed by vacuum desiccation; the product was cooled to approximately 5 °C. and filtered. The crude product was purified by recrystallization from warm ethyl alcohol and diethyl ether.

Before measurements were made on detergent solutions, the emf. of the cell

$$H_2 \mid HCl\,(m_1) \mid AgCl \mid Ag \qquad \text{(C)}$$

was measured at 25 ° and 30 °C. in order to determine whether the cell was functioning properly. The results of this test are given in Table 1.

The e.m.f. measurements were made with a LEEDS and NORTHRUP student potentiometer and a RUBICON galvanometer. The potentiometer was standardized before each reading with an Eppley standard cell. E.m.f. readings were made to $\pm$ 0.1 millivolt on the student potentiometer except in the case of solutions prepared with 0.0025 m *HCl*. The high resistance of the cell increased the error to $\pm$ 0.25 millivolt.

Before each run the cell vessels were rinsed carefully with distilled water, rinsed three times with the solution to be tested, and then filled with the solution. The cells, with the stopcocks closed, were then placed in the constant-temperature bath for 30 to 45 minutes. The electrodes were then placed in the cell, the stopcocks opened and the hydrogen generator turned on. Readings were made every five minutes until the e.m.f. was constant for at least 15 minutes. Foaming of the

detergent and the possibility of poisoning the hydrogen electrode made the procedure we have described essential. Equilibrium was reached within 10 to 20 minutes after the cell was completely assembled and the hydrogen turned on.

We found it convenient to use one electrode for most of the measurements and to check it frequently against the second hydrogen electrode, never allowing the second electrode to remain in a detergent solution for more than several minutes at a time. Whenever the results for the two electrodes differed by more than 0.2 millivolt, they were both cleaned off and replatinized. Before continuing measurements in the detergent solutions the electrodes were checked against the silver-silver chloride electrode in a hydrochloric acid solution.

Results

The measured electromotive forces of cell (C) at several m_1 concentrations at 25°, 30° and 40° C. have been corrected to $p_{H_2} = 1$ atm. and are given in Table 1 together with the values calculated from the equation

$$E = E^\circ - 2RT/F \ln m\gamma_\pm$$

where the values for E° are those determined by HARNED and EHLERS[15] m is the molality of the hydrochloric acid solution and $\gamma_\pm$ is the mean activity coefficient as given by HARNED and OWEN[16].

Table 1. *Electromotive Force Measurements of the Cell*: $H_2 \mid HCl\ (m_1) \mid AgCl \mid Ag$

Molality of *HCl*	Temperature	E.m.f.^{exp}	E°	$\gamma_\pm$	E.m.f.^{calc}
0.1004	25.0	0.3522	0.2224	0.7864	0.3523
0.1002	30.0	0.3512	0.2191	0.7940	0.3511
0.05008	30.0	0.3858	0.2191	0.8285	0.3853
0.01003	30.0	0.4654	0.2191	0.9034	0.4648
0.00250	30.0	0.5356	0.2191	0.9460	0.5350
0.1002	40.0	0.3500	0.2120	0.7891	0.3489
0.05012	40.0	0.3845	0.2120	0.8246	0.3830
0.01004	40.0	0.4660	0.2120	0.9016	0.4658
0.00251	40.0	0.5369	0.2120	0.9450	0.5381

[15] H. S. HARNED and R. W. EHLERS, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2179.

[16] H. S. HARNED and B. B. OWEN, The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Reinhold Publishing Company (1950) p. 547.

In Tables 2 and 3 the results of measurements on cell (A) at 30° and 40°C. respectively, are given. The e.m.fs. are corrected to $p_{H_2} = 1$ atm. The mean activity, $a_{\pm} = \sqrt{a_{H^+}\, a_{Cl^-}}$, is calculated from the data by means of the equation

$$(E - E^\circ)\, F/2.3\, RT = -\log a_{H^+}\, a_{Cl^-} = -\log a_{\pm}^2 \,.$$

Table 2. *E.M.F. Measurements at 30°C. of the Cell:*
$H_2 |\ HCl(m_1), C_{12}H_{25}NH_3Cl(m_2)\ |\ AgCl\ |\ Ag$

m_1	m_2	E	$(E-E^\circ)/0.06014$	$a_{\pm(HCl)}$
0.1002	0	0.3512	2.196_5	0.07977
,,	0.00120	0.3500	2.176_6	0.08160
,,	0.00204	0.3489	2.158_3	0.08333
,,	0.00403	0.3490	2.160_0	0.08318
,,	0.00603	0.3487	2.155_0	0.08366
,,	0.01010	0.3490	2.160_0	0.08318
,,	0.01602	0.3488	2.156_6	0.08351
,,	0.02014	0.3485	2.151_6	0.08399
,,	0.02999	0.3481	2.145_0	0.08463
,,	0.03997	0.3478	2.140_0	0.08511
,,	0.04996	0.3474	2.133_4	0.08576
,,	0	0.3858	2.771_9	0.04111
,,	0.00105	0.3851	2.760_2	0.04168
,,	0.00203	0.3841	2.743_6	0.04248
,,	0.00401	0.3828	2.722_0	0.04355
,,	0.00600	0.3818	2.705_4	0.04439
,,	0.00798	0.3814	2.698_7	0.04473
,,	0.00998	0.3812	2.695_4	0.04490
,,	0.01203	0.3806	2.685_4	0.04542
,,	0.01400	0.3807	2.687_1	0.04533
,,	0.01602	0.3807	2.687_1	0.04533
,,	0.01996	0.3804	2.682_1	0.04560
,,	0.02994	0.3798	2.672_1	0.04613
,,	0.03993	0.3793	2.663_2	0.04657
,,	0.04992	0.3780	2.642_8	0.04774
0.01003	0	0.4654	4.095_4	0.008960
,,	0.00102	0.4633	4.060_5	0.009328
,,	0.00200	0.4614	4.028_9	0.009674
,,	0.00402	0.4578	3.969_1	0.01036
,,	0.00598	0.4538	3.902_6	0.01119
,,	0.00796	0.4519	3.871_0	0.01160
,,	0.00999	0.4494	3.829_4	0.01217
,,	0.01499	0.4466	3.782_8	0.01284

Table 2 (*continued*)

m_1	m_2	E	$(E-E^\circ)/0.06014$	$a_{\pm(HCl)}$
0.01003	0.01994	0.4453	3.761_2	0.01316
,,	0.02493	0.4449	3.754_6	0.01326
,,	0.02990	0.4444	3.746_3	0.01339
,,	0.03993	0.4428	3.719_6	0.01381
,,	0.04983	0.4411	3.691_4	0.01427
0.00250	0	0.5356	5.262_7	0.002336
,,	0.00205	0.5207	5.015_0	0.003109
,,	0.00404	0.5089	4.818_8	0.003895
,,	0.00598	0.5060	4.770_5	0.004119
,,	0.00796	0.5011	4.689_1	0.004523
,,	0.00995	0.4972	4.624_2	0.004874
,,	0.01497	0.4906	4.514_5	0.005531
,,	0.01995	0.4890	4.487_9	0.005702
,,	0.02494	0.4889	4.486_2	0.005714
,,	0.02990	0.4871	4.456_3	0.005913
,,	0.03991	0.4849	4.419_7	0.006169
,,	0.04989	0.4836	4.398_1	0.006324

Table 3. *E.M.F. Measurements at 40°C. of the Cell:*
$H_2 \mid HCl(m_1), C_{12}H_{25}NH_3Cl(m_2) \mid AgCl \mid Ag$

m_1	m_2	E	$(E-E^\circ)/0.06212$	$a_{\pm(HCl)}$
0.1002	0	0.3500	2.221_5	0.07749
,,	0.00106	0.3498	2.218_3	0.07776
,,	0.00204	0.3493	2.210_2	0.07850
,,	0.00504	0.3488	2.202_2	0.07923
,,	0.01009	0.3490	2.205_4	0.07894
,,	0.02010	0.3481	2.190_9	0.08028
,,	0.03009	0.3483	2.194_1	0.07998
,,	0.04016	0.3473	2.178_0	0.08147
,,	0.05018	0.3473	2.178_0	0.08147
0.05012	0	0.3845	2.776_9	0.04089
,,	0.00503	0.3820	2.736_6	0.04283
,,	0.01004	0.3814	2.727_0	0.04330
,,	0.02003	0.3803	2.709_3	0.04420
,,	0.03010	0.3795	2.696_4	0.04485
,,	0.04007	0.3788	2.685_1	0.04543
,,	0.05014	0.3788	2.685_1	0.04543

Table 3 (*continued*)

m_1	m_2	E	$(E-E^\circ)/0.06212$	$a_{\pm\,(HCl)}$
0.01004	0	0.4660	4.088_9	0.009028
,,	0.00200	0.4624	4.030_9	0.009651
,,	0.00503	0.4565	3.935_9	0.01076
,,	0.00802	0.4522	3.866_7	0.01166
,,	0.01004	0.4504	3.837_7	0.01206
,,	0.01505	0.4471	3.784_6	0.01281
,,	0.02007	0.4464	3.773_3	0.01298
,,	0.03005	0.4450	3.750_8	0.01332
,,	0.04006	0.4430	3.718_6	0.01382
,,	0.05008	0.4410	3.686_4	0.01435
0.00251	0	0.5369	5.230_2	0.002426
,,	0.00202	0.5230	5.006_4	0.003149
,,	0.00502	0.5109	4.811_7	0.003928
,,	0.01012	0.4992	4.623_3	0.004880
,,	0.01515	0.4925	4.515_4	0.005525
,,	0.02006	0.4905	4.483_3	0.005734
,,	0.03007	0.4889	4.457_5	0.005903
,,	0.04011	0.4869	4.425_3	0.006127
,,	0.05004	0.4844	4.385_1	0.006418

The experimental results have been plotted in the form of E as a function of the molality of the detergent, m_2, in Fig. 2 and 3, and in the form of E as a function of $\log(m_1 + m_2)$ at constant m_1 in Fig. 4 and 5. Note that the plot of E versus $\log(m_1 + m_2)$ gives two straight lines which intersect at the *CMC*. From these curves the effect of hydrochloric acid on the *CMC* of the detergent is obtained. The results are given in Table 4. From the plot of log *CMC* as a function of the concentration of hydrochloric acid, Fig. 6, the *CMC* in the absence of *HCl* is obtained by extrapolation.

Finally, the values for K_s to a first approximation are given in Table 5.

Discussion

From the values given in Table 5 it will be seen that the "solubility product" for single dodecyl ammonium species is approximately 10^{-500}, which is considerably smaller than the corresponding quantity for alkyl sulfates[1]. From the effect of added hydrochloric acid it will be noted that the law of mass action applies quite well to the formation

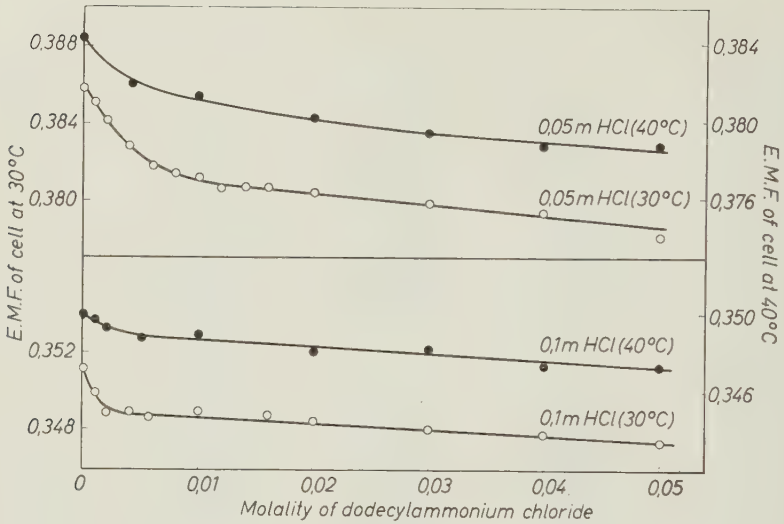

0,388
0,384
0,380
0,352
0,348
0,384
0,380
0,376
0,350
0,346
E.M.F. of cell at 30°C
E.M.F. of cell at 40°C
0,05 m HCl (40°C)
0,05 m HCl (30°C)
0,1 m HCl (40°C)
0,1 m HCl (30°C)
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Molality of dodecylammonium chloride

Fig. 2

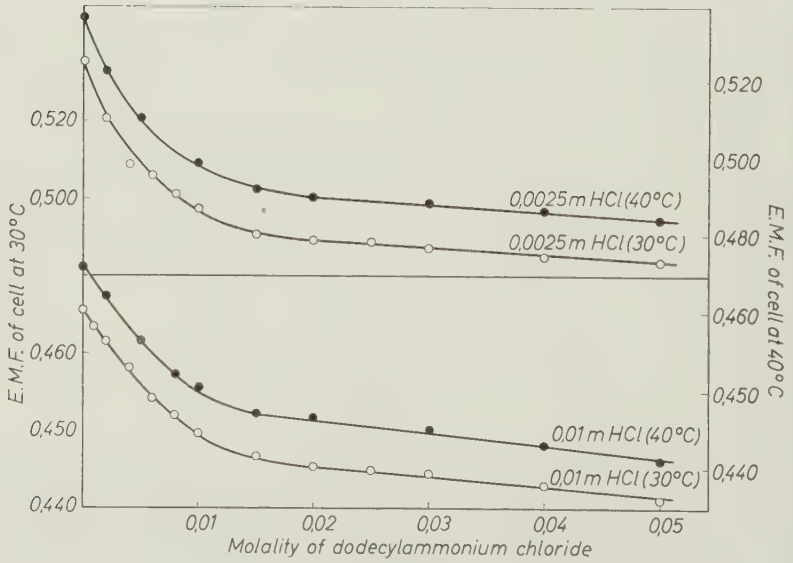

0,520
0,500
0,460
0,450
0,440
0,520
0,500
0,480
0,460
0,450
0,440
E.M.F. of cell at 30°C
E.M.F. of cell at 40°C
0,0025 m HCl (40°C)
0,0025 m HCl (30°C)
0,01 m HCl (40°C)
0,01 m HCl (30°C)
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
Molality of dodecylammonium chloride

Fig. 3

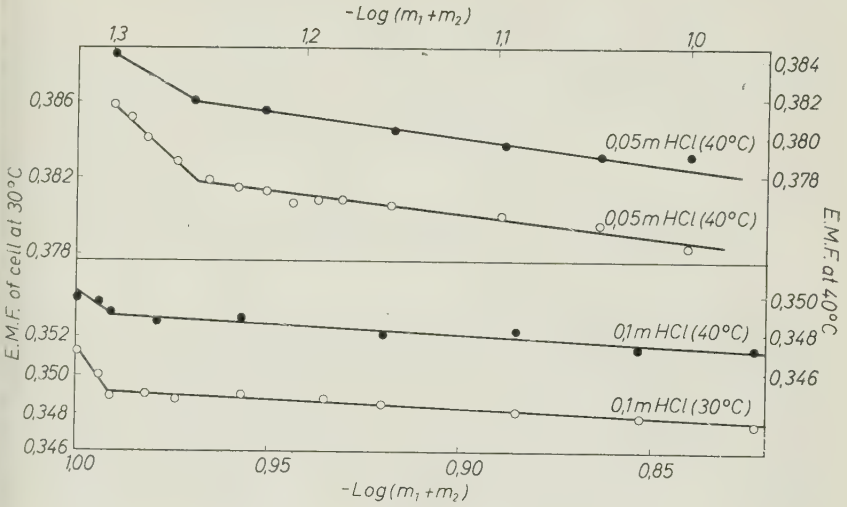

-Log (m1+m2)
1,3
1,2
1,1
1,0
0,386
0,382
0,378
0,352
0,350
0,348
0,346
0,384
0,382
0,380
0,378
0,350
0,348
0,346
0,05m HCl (40°C)
0,05m HCl (40°C)
0,1m HCl (40°C)
0,1m HCl (30°C)
E.M.F. of cell at 30°C
E.M.F. at 40°C
1,00
0,95
0,90
0,85
-Log (m1+m2)

Fig. 4

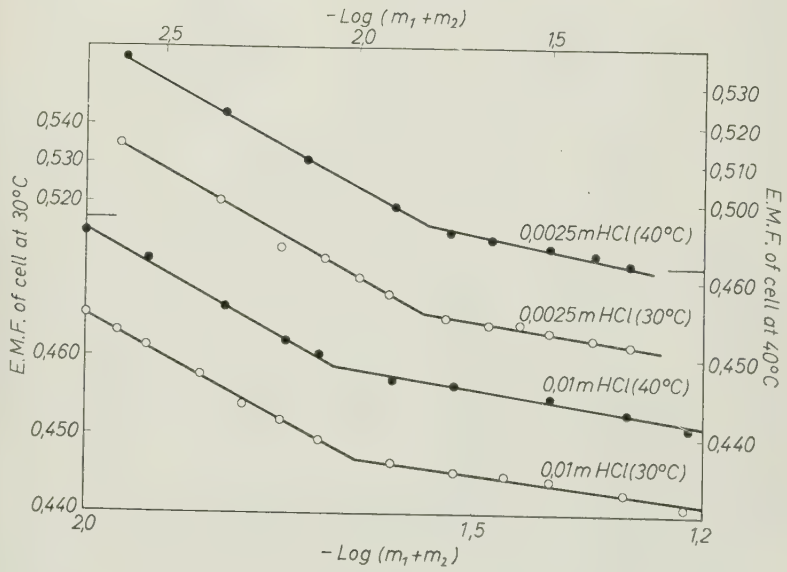

-Log (m1+m2)
2,5
2,0
1,5
0,540
0,530
0,520
0,460
0,450
0,440
0,530
0,520
0,510
0,500
0,460
0,450
0,440
0,0025mHCl (40°C)
0,0025m HCl (30°C)
0,01m HCl (40°C)
0,01m HCl (30°C)
E.M.F. of cell at 30°C
E.M.F. of cell at 40°C
2,0
1,5
1,2
-Log (m1+m2)

Fig. 5

of micelles of this detergent[17]. Thus the sharpness with which micelles form when the *CMC* is exceeded amply justifies the pseudo-phase treatment in the case of dodecyl ammonium chloride also.

From the temperature coefficient of the solubility product,

$$\left(\frac{\partial \log K_s}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_m}{R T^2}$$

the heat of micelle formation may be estimated to be 178 kilocalories per mole of micelles, or—as more commonly quoted—1.33 ± 0.14 kilocalories per mole of dodecyl ammonium chloride monomer. This

Table 4. *Effect of Hydrochloric Acid on the CMC of Dodecylammonium Chloride*

Temperature	m_1	*CMC*	E_{cmc}	—log (*CMC*)
30.0	0.1002	0.0020	0.3491	2.699
30.0	0.05008	0.00554	0.3816	2.256
30.0	0.01003	0.01165	0.4474	1.934
30.0	0.00250	0.01306	0.4914	1.884
30.0	0	(0.0138)		(1.855)
40.0	0.1002	0.0019	0.3491	2.721
40.0	0.05012	0.00504	0.3820	2.296
40.0	0.01004	0.01000	0.4486	2.000
40.0	0.00251	0.01162	0.4948	1.935
40.0	0	(0.0122)		(1.914)

Table 5. *Approximate Values for* K_s *for Dodecylammonium Chloride Micelles*

m_1	$-\log(m_1 + m_{cmc})$	$-\log m_1$	T	$\log \gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}$	$-\log K_s$ $q = 118$	$-\log K_s$ $q = 133$
0.1002	0.9906	0.9991	30.0	0.172	498.8	513.6
0.1002	0.9914	0.9991	40.0	0.217	507.6	522.6
0.05008	1.2548	1.3003	30.0	0.147	467.6	486.5
0.05012	1.2584	1.3000	40.0	0.179	477.7	496.5
0.01003	1.6639	1.9987	30.0	0.133	471.2	496.2
0.01004	1.6981	1.9983	40.0	0.113	481.4	506.9
0.00250	1.8080	2.6021	30.0	0.118	479.7	506.7
0.00251	1.8499	2.6003	40.0	0.102	489.2	517.0

[17] We are indebted to Dr. H. LANGE for pointing out an arithmetical error in our earlier paper[1] which led us to an incorrect conclusion about the accurate applicability of the law of mass action to alkyl sulfate micelles, particularly as regards added electrolytes.

value is possibly inaccurate, because of the small temperature range over which the experiments were conducted, and should be taken as a tentative figure only. It is appreciably larger than the quantity measured calorimetrically in the case of the alkyl sulfates, but this is possibly explicable in terms of the greater size and larger coulombic forces of the dodecyl ammonium chloride micelle, as compared to alkyl sulfate micelles.

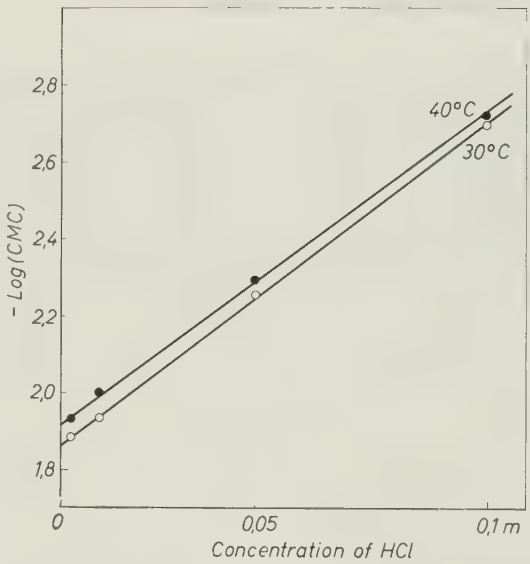


Fig. 6

Acknowledgement

This work was carried out under Contract with the Office of Naval Research, whose assistance we gratefully acknowledge.

Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California, USA

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 182—195 (1957)

Zur Frage der Thermochromie

VI. Mitteilung[1]: Die Thermochromie adsorbierter Molekeln; Identität von Thermochromie und Piezochromie

Von

G. Kortüm, W. Theilacker und G. Schreyer

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 3. 12. 56)

Es werden die typischen Farbkurven thermochromer Äthylene, an Magnesiumoxyd adsorbiert, nach der früher beschriebenen Methode der Pulver-Reflexionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Es zeigte sich, daß auch die Verbindungen Dimethyldiacriden, Bisthioxanthylen und Diflavylen thermochrom sind, bei denen sich früher die Thermochromie in Lösung nicht nachweisen ließ. — Dagegen erwiesen sich die in 1,8-Stellung substituierten Dehydrodianthrone auch im adsorbierten Zustand als nicht thermochrom. Die Gründe für dieses Verhalten werden diskutiert. Außerdem wurde die Piezochromie des Diflavylens quantitativ gemessen. Piezochromer und thermochromer Zustand erwiesen sich als identisch.

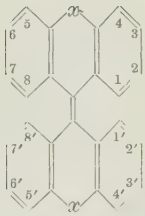
Problemstellung

Substituierte Äthylene des Typs I sind „thermochrom", d. h. ihre Lösungen werden beim Erwärmen intensiv farbig und gehen beim Abkühlen wieder in den farblosen Zustand über. In einer Reihe früherer Arbeiten konnte diese Thermochromie auf ein reversibles thermisches Gleichgewicht zwischen einer doppelt gefalteten Molekülform A und einer um die zentrale Doppelbindung verdrillten (thermochromen) Form B mit ebenen Molekülhälften zurückgeführt werden (vgl. Abb. 1).

Es handelt sich danach um eine *Konstellationsisomerie*, bei der Form B den höheren Energieinhalt besitzt und deshalb bei Tem-

[1] V. Mitteilung W. Theilacker, G. Kortüm und H. Elliehausen, Chem. Ber. 89 (1956) 2306.

peraturerhöhung aus der normalen Form A gebildet wird. Diese Deutung ergab sich auf Grund folgender Untersuchungen:



I

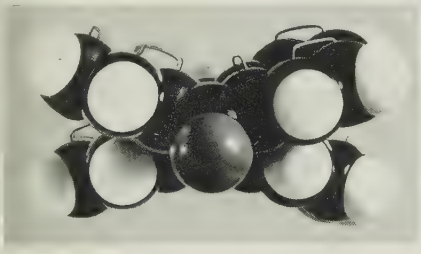


Abb. 1a

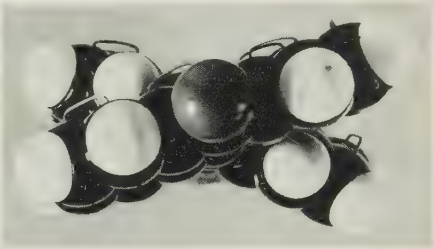


Abb. 1b

Abb. 1. Kalottenmodell des Dehydrodianthrons. (I, $X = CO$)
a doppelt gefaltete Form; *b* verdrillte Form mit ebenen Molekülhälften

a) *Lichtabsorptionsmessungen*[2] bei verschiedenen Temperaturen an mehreren Äthylenen des Typs I ($X = CO, O$) ergaben eine temperaturabhängige Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet. Aus der T-Abhängigkeit des maximalen Extinktionskoeffizienten ε_{max} bzw. der integralen Absorption $\int \varepsilon d\tilde{\nu}$ lassen sich in thermodynamisch einwandfreier Weise die Umwandlungswärmen der beiden Formen ineinander berechnen[2, 3]. Sie liegen in der Größenordnung von 3–5 kcal/Mol.

b) In den Stellungen 1 und 8′ *substituierte Verbindungen* des Typs I erwiesen sich als nicht thermochrom[3, 4], die Form B der Moleküle ist also offenbar aus sterischen Gründen nicht mehr erreichbar.

c) *Magnetische Untersuchungen*[3, 5] einer in Stellung 3 substituierten Verbindung des Typs I (Dehydrodianthron-carbonsäuremethylester)

[2] W. Theilacker, G. Kortüm und G. Friedheim, Chem. Ber. **83** (1950) 508.

[3] W. Theilacker, G. Kortüm, H. Elliehausen und H. Wilski, Chem. Ber. **89** (1956) 1578.

[4] G. Kortüm, W. Theilacker, H. Zeininger und H. Elliehausen, Chem. Ber. **86** (1953) 294.

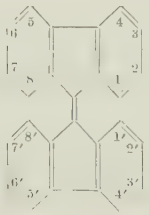
[5] W. Theilacker, G. Kortüm und H. Elliehausen, Z. Naturforsch. **9b** (1954) 167.

ergaben eindeutig, daß beide Formen in Lösung diamagnetisch sind, daß also weder ein Biradikal noch ein Triplettzustand vorliegen kann.

d) Vergleichende Absorptionsmessungen an der Reihe der Zweikernchinone[4] (Diphenochinon, Dinaphtochinon, Dehydrodianthron) zeigten, daß mit zunehmender sterischer Behinderung der Kerne und dadurch bedingter zunehmender Verdrillung der zentralen Doppelbindung die Absorption nach langen Wellen rückt, und die Übergangswahrscheinlichkeit (Bandenintensität) abnimmt. Das Dehydrodianthron (I, $X = CO$) läßt sich in diese Reihe nur einordnen, wenn man voraussetzt, daß dem Zustand B eine solche verdrillte Form mit ebenen Molekülhälften zukommt.

e) Die oben erwähnte Dehydrodianthron-carbonsäure-(3) läßt sich in *optische Isomere* spalten, während dies bei der Dehydrodianthron-dicarbonsäure-(3,6′) nicht der Fall ist. Wie aus Symmetriebetrachtungen hervorgeht, müßte die verdrillte Form B in beiden Fällen asymmetrisch und deshalb in optische Isomere spaltbar sein, während die gefaltete Form A bei der Dicarbonsäure ein Symmetriezentrum besitzt. Die Grundform A muß danach dem gefalteten, die Form B mit höherer Energie dem verdrillten Molekül zugeordnet werden.

f) Diese Überlegungen werden schließlich noch dadurch gestützt[1], daß das *Di-biphenylen-äthen II*, das wegen des mittleren Fünfringes zwangsläufig eben sein muß, tatsächlich nur in einer Form bekannt ist, die wegen ihrer roten Farbe als Form B mit verdrillten ebenen Molekülhälften aufzufassen ist.



II

Für die Existenz der thermochromen Form B mit ebenen Molekülhälften ist es notwendig, daß im Molekül I der Valenzwinkel am Atom X genügend aufweitbar ist, um den für die ebene Form erforderlichen Wert von 120° annehmen zu können[1]. Diese Bedingung schien beim Bisthioxanthylen (I, $X = S$) und N, N'-Dimethyldiacriden

($I, X = N—CH_3$) nicht erfüllt zu sein, denn beide Verbindungen zeigten nach früheren Untersuchungen[2] keine Thermochromie, obwohl diese eigentlich zu erwarten wäre. Allerdings erwiesen sich die beiden Stoffe in Lösung bei höheren Temperaturen als weniger beständig, es trat stets eine teilweise irreversible Zersetzung auf. Es erschien deshalb aussichtsreich, diese Absorptionsmessungen mit der von uns entwickelten *Reflexionsmethode an festen Pulvern*[6] zu wiederholen, um festzustellen, ob sich die Thermochromie dieser Verbindungen nicht doch nachweisen ließ. Gleichzeitig sollte versucht werden, die bei einigen dieser Stoffe qualitativ beobachtete sog. Piezochromie ebenfalls quantitativ zu erfassen. Darüber soll im folgenden berichtet werden.

Meßmethode

Das Verfahren, „typische Farbkurven" aus Reflexionsmessungen an Pulvern zu gewinnen, wurde an anderer Stelle ausführlich beschrieben[6]. Dazu ist es notwendig, den zu untersuchenden Stoff mit einem geeigneten „Weißstandard" soweit zu verdünnen, daß der störende Einfluß der regulären Reflexion verschwindet, und allein der diffuse Anteil der Reflexion gemessen wird. Für diesen Fall gilt die Kubelka-Munksche Funktion

$$f(R_{diff}) \equiv \frac{(1-R_{diff})^2}{2\,R_{diff}} = \text{prop}\ \varepsilon$$

exakt. Trägt man demnach das aus den Messungen ermittelte $\log f(R_{diff})$ als Funktion der Wellenzahl auf, so erhält man die „typische Farbkurve" des untersuchten Stoffes, die bis auf eine konstante Verschiebung in der Ordinatenrichtung mit dem wahren Absorptionsspektrum übereinstimmt.

Zur Messung wurde das lichtelektrische Spektralphotometer der Firma Zeiß mit Quarzoptik und einer Dispersion von etwa 15 Å/mm bei 2000 Å und ca. 200 Å/mm bei 4000 Å, als Strahlungsquelle eine Glühlampe bzw. eine Wasserstofflampe H 30, als Empfänger RCA-Multiplier des Typs IP 28 bzw. IP 22 im langwelligen Bereich benutzt. Die maximale Bandbreite der Strahlung betrug 20 Å, war jedoch in der Regel wesentlich geringer. In den Remissionsansatz des Gerätes wurde ein heizbarer Substanzträger eingebaut (Abb. 2). H ist eine Heizspirale von etwa 300 Ω Widerstand und einer maximalen Belastungsgrenze von 150 Watt. Die gewünschte Meßtemperatur wird mit einem Vorwiderstand eingeregelt und mit dem Thermoelement T unmittelbar unter

[6] G. Kortüm und G. Schreyer, Angew. Chem. **67** (1955) 694; Z. Naturforsch. **11a** (1956) 1018.

der Oberfläche der Meßprobe gemessen. Sie erwies sich als innerhalb $\pm 1\,^{\circ}C$ konstant, was für die Anforderungen der Messung völlig ausreicht.

Die zu untersuchenden Stoffe wurden in einer Kugelmühle mit Porzellan- bzw. Achateinsatz zusammen mit dem Standard *MgO* mehrere Stunden lang vermahlen, bis eine maximale Extinktion erreicht war[6]. Der mittlere Korndurchmesser betrug weniger als $1\,\mu$. Das gleiche gilt für den Vergleichsstandard selbst. Bei dieser Vermahlung wurde trockener reiner Stickstoff eingeleitet, um eine Oxydation der Substanzen zu verhindern. Der Molenbruch der untersuchten Substanz in der Mischung mit dem Standard betrug 10^{-2} bis 10^{-4} je nach der Absorptionsintensität. Der Extinktionsbereich lag stets im günstigsten Meßbereich von 0,1–0,7[7]. Die Genauigkeit der gemessenen Extinktionen betrug im ganzen Wellenlängenbereich $\pm 2\%$.

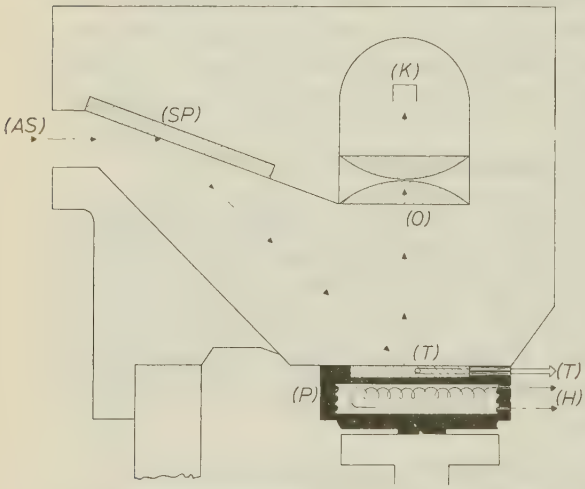


Abb. 2. Remissionsansatz zum Spektralphotometer. (*P*) Probenhalter; (*T*) Thermoelement; (*H*) Heizspirale; (*As*) Austrittsspalt des Monochromators; (*Sp*) Spiegel; (*O*) Objektiv; (*K*) Kathode des Multipliers

Bei den benutzten Konzentrationen und Korngrößen kann man annehmen, daß der zu untersuchende Stoff molekulardispers auf der Oberfläche des Trägers adsorbiert ist, wie die früheren Untersuchungen gezeigt haben[6]. Man erhält danach die Spektren der am Standard adsorbierten Stoffe, deren Zustand von dem in Lösung merklich verschieden sein kann. Man hat jedoch den großen Vorteil, daß die Messungen von den Löslichkeitsverhältnissen und der Eigenabsorption des Lösungsmittels ganz unabhängig sind. Gerade dieser Umstand erwies sich bei den vorliegenden Untersuchungen als sehr vorteilhaft, weil die Löslichkeit der thermochromen Äthylene in den meisten Lösungsmitteln so gering ist, daß die Extinktionen in Gebieten schwacher Absorption sehr klein sind. Weiter zeigte sich, daß auch die Beständigkeit der Stoffe gegen irreversible Zersetzung bei hohen Temperaturen wesentlich größer war als in Lösung,

[7] Vgl. G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. Berlin 1955.

so daß praktisch keine Verfälschungen durch Zersetzungsprodukte auftraten.

Meßergebnisse

Die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode für das vorliegende Problem zeigt Abb. 3 mit den typischen Farbkurven des *Dehydro-*

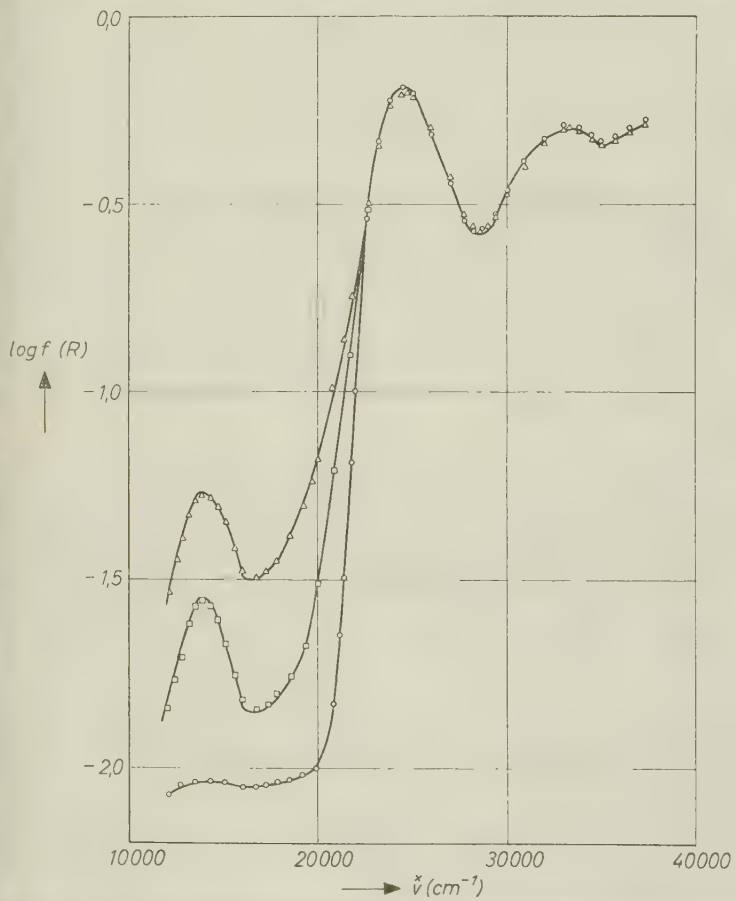


Abb. 3. Typische Farbkurven des Dehydrodianthrons an *MgO* adsorbiert ($x_D = 4{,}20 \cdot 10^{-3}$); ○ 298°K; □ 392°K; ▲ 473°K

lianthrons ($I, X = CO$) bei verschiedenen Temperaturen an *MgO* adsorbiert. Die thermochrome Bande im Sichtbaren erwies sich auch hier als völlig reversibel, bei der Abkühlung auf Zimmertemperatur erhält man das ursprüngliche Spektrum zurück. Gegenüber dem

Durchsichtsspektrum des gleichen Stoffes in Phtalsäuredimethylester als Lösungsmittel[2] ist das gesamte Spektrum an *MgO* um rund 1000 cm^{-1} nach langen Wellen verschoben. Der Unterschied entspricht der Differenz der Adsorptionsenergien im angeregten und im Grundzustand.

Das Spektrum des an *MgO* adsorbierten *Dimethyldiacridens* (I, $X = N{-}CH_3$) bei zwei Temperaturen und $x_D = 8 \cdot 10^{-4}$ zeigt Abb. 4. Die bei etwa 21000 cm^{-1} beobachtete, in Form einer Schulter auftretende Bande verschwindet bei der Abkühlung wieder vollständig, ist also zweifellos eine reversible thermochrome Bande. Das gleiche gilt nach Abb. 5 für das *Bisthioxanthylen* (I, $X = S$). Auch hier wurde *MgO* als Adsorptionsmittel benutzt ($x_B = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$). Die größere Zersetzlichkeit dieses Stoffes kommt darin zum Ausdruck, daß die UV-Absorption sich bei hoher Temperatur ebenfalls etwas ändert und bei Abkühlung nicht vollständig auf den Ausgangswert zurückgeht, doch liegt diese Differenz noch fast in der Fehlergrenze. Dagegen ist auch in diesem Fall die thermochrome Bande völlig reversibel, wie das Zusammenfallen der Meßpunkte bei 298 °K vor und nach der Erwärmung zeigt.

Aus diesen Messungen geht hervor, daß die bisher nicht gefundene Thermochromie dieser Verbindungen sich unter geeigneten Versuchsbedingungen doch beobachten läßt. Vermutlich hängt dies damit zusammen, daß im adsorbierten Zustand die Umwandlungswärme für den Übergang A → B soweit erniedrigt ist, daß der Umwandlungsgrad in dem in Frage kommenden Temperaturbereich zur Beobachtung der thermochromen Form ausreicht. Die quantitative Bestimmung der Umwandlungswärme scheitert jedoch daran, daß die thermochrome Bande großenteils von der folgenden Bande überdeckt wird, so daß die T-Abhängigkeit des Integrals $\int f(R)\, d\tilde{\nu}$ sich nicht erfassen läßt. Man muß daraus schließen, daß auch bei diesen Verbindungen eine analoge Konstellationsisomerie vorliegt wie bei dem früher untersuchten Dehydrodianthron und Dixanthylen.

Die Beobachtung[8], daß die in 1 und 8′ substituierten *Di*-biphenylenäthene (II), die ja ebenfalls zwangsläufig eben sein und deshalb in der verdrillten farbigen Form vorliegen müssen, tatsächlich existenzfähig sind, ließe erwarten, daß auch bei den in 1 und 8′ substituierten Dehydrodianthronen eine Konstellationsisomerie und damit eine Ther-

[8] E. D. Bergmann und Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. France (5) **20** (1953) 798.

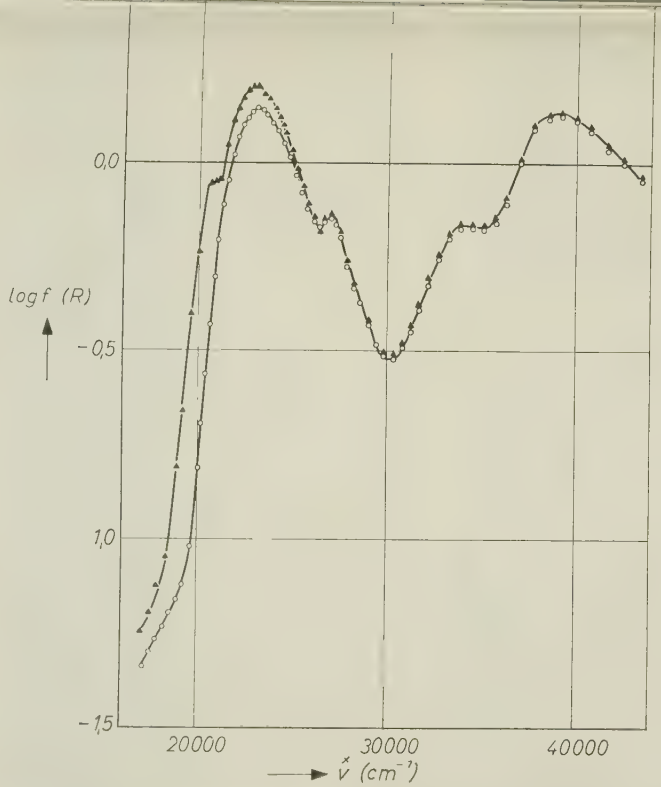


Abb. 4. Typische Farbkurven des Dimethyl-diacridens an MgO adsorbiert ($x_D = 0{,}80 \cdot 10^{-3}$); ○ 297 °K; ▲ 443 °K

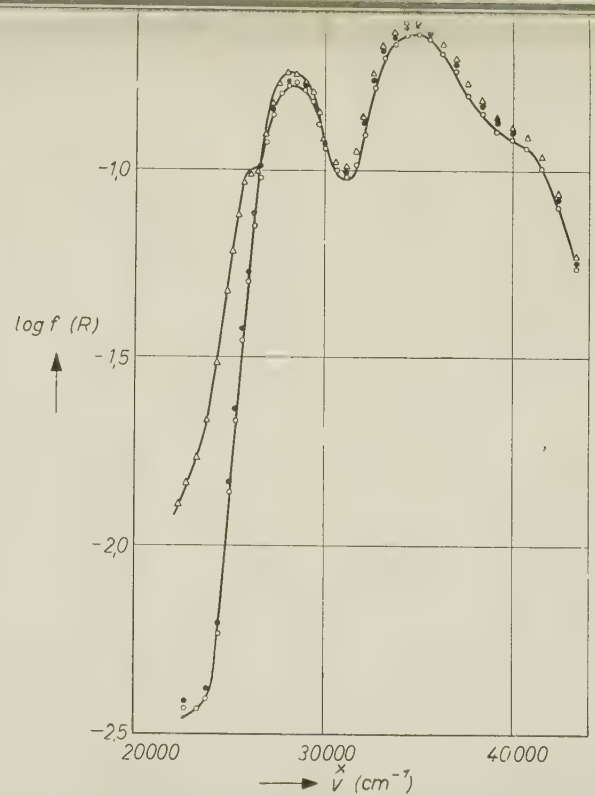
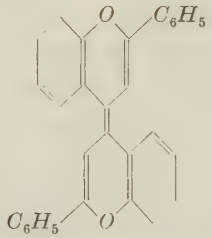


Abb. 5. Typische Farbkurven des Bisthioxanthylens an MgO adsorbiert ($x_B = 2{,}80 \cdot 10^{-3}$); ○ 298 °K; △ 434 °K; • 298 °K nach Wiederabkühlung

mochromie auffindbar sein müßte. Daß tatsächlich manche dieser 1,8′-substituierten Dehydrodianthrone in der verdrillten Form B mit ebenen Molekülhälften auftreten können, geht daraus hervor, daß z. B. das 1, 3, 6′, 8′-Tetramethyldehydrodianthron bei der Herstellung in einer labilen grünen Form anfällt, die mit Lösungsmitteln sofort in die normale schwachgelbe Form übergeht[4]. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob eventuell auch diese 1,8′-substituierten Dehydrodianthrone im adsorbierten Zustand eine geringere Umwandlungsenergie besitzen, so daß die Thermochromie mit der oben beschriebenen Reflexionsmethode erfaßbar wird.

In Abb. 6 sind die Spektren von 1, 3, 6′, 8′-Tetramethyl-Dehydrodianthron und 1, 2, 7′, 8′-Dibenzo-Dehydrodianthron an *MgO* adsorbiert bei je zwei Temperaturen und $x_T = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ bzw. $x_{Db} = 1{,}18 \cdot 10^{-3}$ wiedergegeben. Im letzten Fall wurde die Temperatur möglichst hoch gewählt, damit auch ein geringer Umwandlungsgrad noch bemerkt werden könnte. Das Zusammenfallen der Kurven zeigt eindeutig, daß die Umwandlungswärme auch im adsorbierten Zustand offenbar noch so groß ist, daß ein eventuell vorhandener Bruchteil von Molekülen in der thermochromen *B*-Form sich der Beobachtung entzieht. Analoges gilt für das 1, 2, 7′, 8′-Dibenzo-Dehydrodianthron.

Einer besonderen Besprechung bedarf schließlich noch das *Diflavylen* (III). Dieses wird in der Literatur als thermochrom beschrieben, doch konnte von uns eine Thermochromie in Dekalin-Lösung nicht nachgewiesen werden[2]. Dagegen erwiesen sich die Kristalle als *piezochrom*[9], d. h. sie werden bei Einwirkung von Druck rot. Auch diese Farbänderung ist reversibel.



III

Die Piezochromie, die bisher nur qualitativ beobachtet werden konnte, läßt sich mit der beschriebenen Reflexionsmethode ebenfalls quantitativ messen. Mischt man die Substanz mit *MgO* in der Kugel-

[9] A. Schönberg, A. Ismail and W. Asker, J. chem. Soc. [London] **1946**, 442; A. Schönberg and A. Mustafa, ibid. **1949**, 889.

mühle unter extremen Bedingungen (hohe Tourenzahl, große Kugeln), so geht sie langsam in die piezochrome Form über. Die entstehende Farbintensität ist von der Mischungsdauer abhängig und ist relativ beständig, d. h. sie geht erst nach mehreren Tagen vollständig zurück, kann aber durch erneutes Vermahlen wieder hervorgerufen werden. Nach

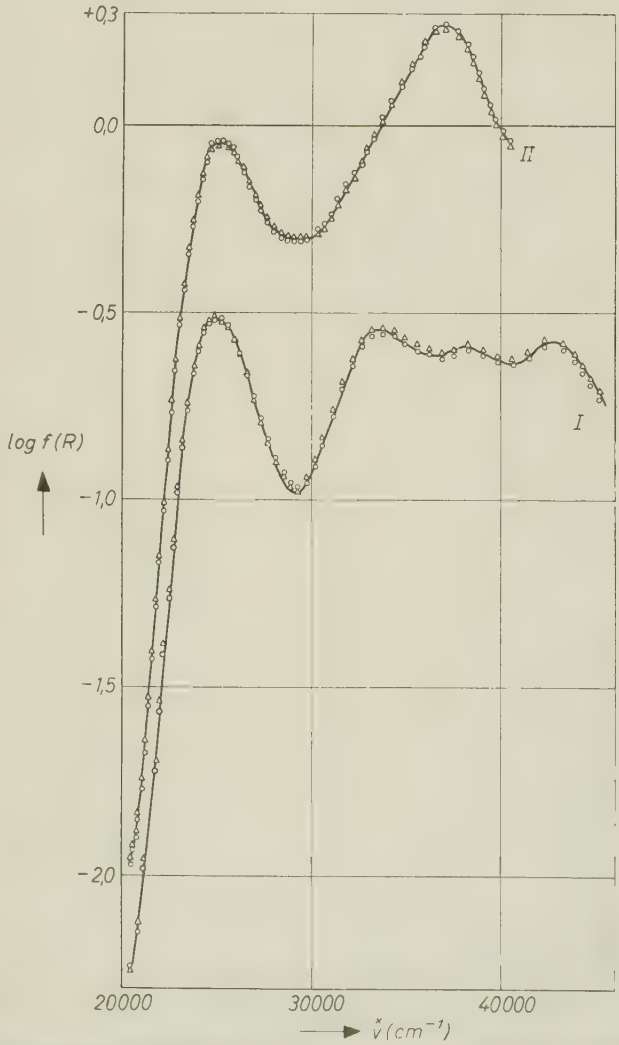


Abb. 6. Typische Farbkurven von 1, 3, 6′, 8′-Tetramethyl-Dehydrodianthron ($x_T = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$); ○ 297 °K; ▵ 473 °K und 1, 2, 7′, 8′-Dibenzo-Dehydrodianthron ($x_D = 1{,}18 \cdot 10^{-3}$); ○ 303 °K, ▵ 603 °K, beide an *MgO* adsorbiert

8 bis 10 Stunden Mahldauer erhält man einen Endzustand, der sich durch weiteres Vermahlen nicht mehr ändert. In Abb. 7 sind die typischen Farbkurven des Diflavylens an *MgO* adsorbiert ($x_D = 1{,}10 \cdot 10^{-2}$) in der normalen Form, nach 2, 8 und 10 Stunden Mahldauer wiedergegeben.

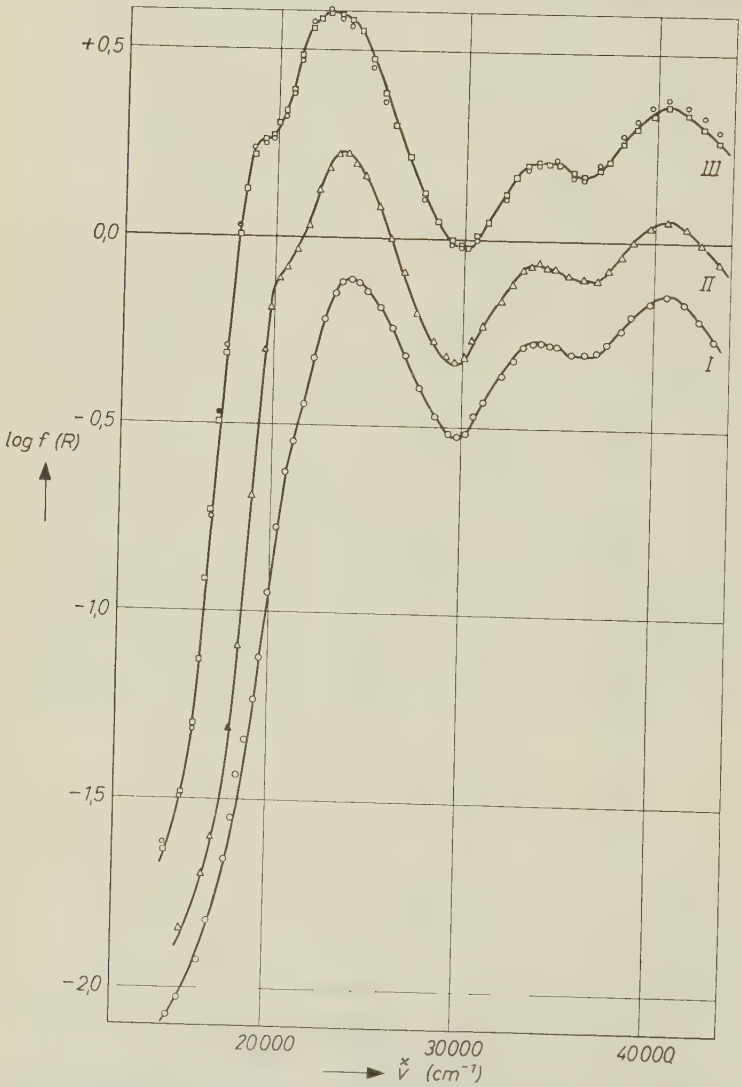


Abb. 7. Typische Farbkurven des Diflavylens an *MgO* adsorbiert. ($x_D = 1{,}10 \cdot 10^{-2}$). ○ Normalform; △ piezochrome Form nach 2 Stunden Mahldauer; □ ○ piezochrome Form nach 8 bzw. 10 Stunden Mahldauer

Nach der gleichen Methode wurde auch die Thermochromie des Diflavylens untersucht, die in diesem adsorbierten Zustand ohne Schwierigkeiten meßbar ist, analog wie beim Dimethyldiacriden und Bisthioxanthylen, während sie sich in Lösung nicht sicher nachweisen ließ. Wie aus Abb. 8 hervorgeht, lassen sich die Spektren der thermo-

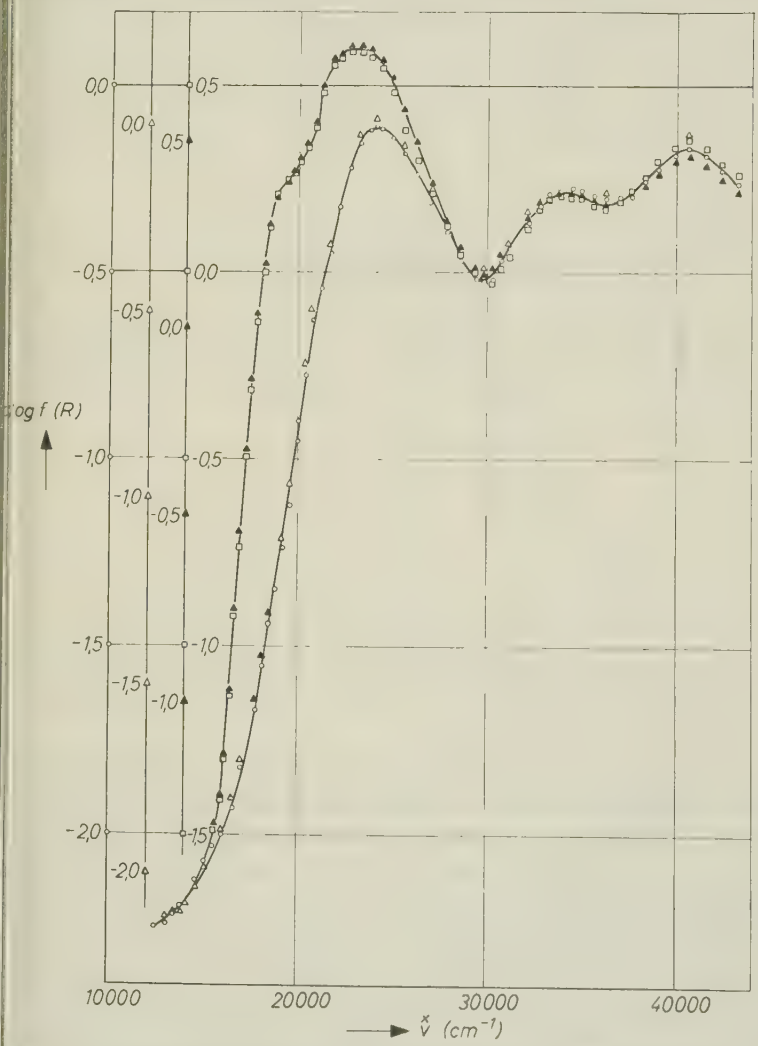


Abb. 8. Typische Farbkurven des Diflavylens an *MgO* adsorbiert. ○ 297 °K Normalform, $x = 0{,}85 \cdot 10^{-2}$; ▲ 475 °K thermochrome Form, $x = 0{,}85 \cdot 10^{-2}$; □ 297 °K piezochrome Form, $x = 1{,}10 \cdot 10^{-2}$

chromen Form bei 475 °K und der piezochromen Form bei 297 °K durch Verschieben in der Ordinatenrichtung vollkommen zur Deckung bringen, was offenbar bedeutet, daß beide identisch sind.

Da bei der Trans-Form des Diflavylens eine sterische Hinderung der beiden Molekülhälften nicht anzunehmen ist, weisen die vorliegenden Messungen darauf hin, daß die stabilere, bei der Synthese anfallende Trans-Form vermutlich photochemisch oder möglicherweise schon durch die Adsorption an *MgO* allein teilweise in die Cis-Form übergeht.

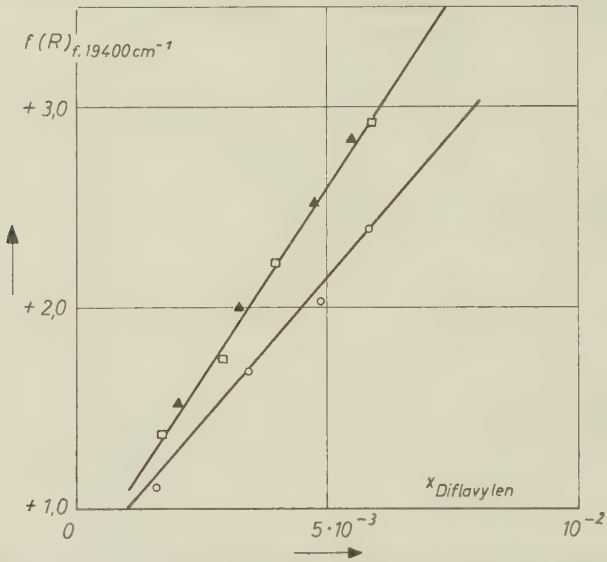


Abb. 9. Konzentrationsabhängigkeit der Funktion $f(R)$ bei 19400 cm^{-1} für Diflavylen bei 477 °K; ○ unbestrahlt; □ 4 Tage bestrahlt; ▲ 6 Tage bestrahlt

Für diese Deutung spricht die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Intensität der thermochromen Bande bei 19400 cm^{-1}, d.h. in der Nähe des Maximums der Bande, und gegebener Temperatur (477 °K), vor bzw. nach einer Bestrahlung. Frisch hergestelltes Diflavylen wurde in Benzol gelöst einige Tage lang mit Licht im Bereich von 18000 bis 24000 cm^{-1} unter Durchleiten von N_2 bestrahlt. Das wieder auskristallisierte Präparat wurde dann in üblicher Weise unter gleichen Bedingungen wie das unbestrahlte Präparat mit verschiedenen Mengen *MgO* vermahlen, und die Konzentrationsabhängigkeit der Intensität der thermochromen Bande bei beiden Präparaten gemessen[10]. Das

[10] Vgl. dazu G. Kortüm und G. Schreyer, Z. Naturforsch. **11a** (1956) 1018.

Ergebnis zeigt Abb. 9. Die stärkere Steigung der BEERschen Geraden bei den bestrahlten Präparaten zeigt deutlich, daß eine Konzentrationszunahme der in der thermochromen Form existenzfähigen Molekeln stattgefunden hat, was sich zwanglos durch eine zusätzliche photochemische Umwandlung von Trans- in Cis-Form erklären läßt. Eine analoge Cis-Trans-Isomerie mit Farbumschlag ist auch bei Molekeln ähnlicher Konstitution (z. B. beim 3,3′-Dichlor-bis-indelyden (1,1′) beobachtet worden[11].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen
und dem Institut für organische Chemie
der Technischen Hochschule Hannover

---

[11] F. STRAUS, R. KÜHNEL und R. HAENSEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) 1847.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 196—204 (1957)

Crystal Growth of Silver during Electrodeposition on copper Substrates

By
M. Halfawy

With 9 figures

(Received 3. 12. 56)

The structure of electrodeposited silver from cyanide baths was studied by electron diffraction. The substrates used were electropolished and etched copper specimens both microcrystalline and macrocrystalline. It has been found that the structure, crystal size and orientation of the deposit in the first few atomic layers is profoundly influenced by the substrate. For thick deposits, it is the bath conditions that influence the structure and orientation of the deposits. The orientation initiated by a macrocrystalline substrate is followed by the deposit to a greater thickness than that due to the polycrystalline one.

I. Introduction

The study of the structure of electrodeposited metals is of both theoretical and technical interest. A clear understanding of the nature of the bond zone between the basis metal and the deposited one, and of the various factors which affect the crystal size and orientation of the deposit, is essential for elucidating the technically important properties of these deposits (such as adhesion, internal stress, hardness, porosity and reflectivity).

The study of electrodeposits by the optical microscope is limited by its resolving power. Consequently, the results derived therefrom cannot give direct information, on an atomic scale, about the structure of the deposit or the substrate influence[2]. The introduction of the method of X-ray analysis enabled this difficulty to be partially overcome and various authors[3, 4, 5] have applied it to the study of copper,

[1] Present Address: Higher Teachers' Training College, Baghdad. Iraq.

[2] G. I. Finch and A. L. Williams, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 564.

[3] W. A. Wood, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1248.

[4] Hume, W. Rothery and M. R. J. Wyllie, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **181** (1943) 331.

[5] G. L. Clark, G. Pish and L. E. Weeg, J. appl. Physics **15** (1944) 193.

nickel and chromium deposits. The limitations of this method, however, when applied to such cases of surface structure are obvious. The X-ray beam penetrates too deep into the material and thus can tell little or nothing about surface structure (although they reveal so much of what lies far beneath).

The discovery of the wave properties of moving electrons has provided us with a new and wonderfully powerful tool for the study of surface structure. Moving electrons, because of their charge, are so easily scattered that they can be stopped by a film of matter only a few hundred atoms in thickness and never reach the interior. Hence, the electron diffraction pattern is due entirely to a surface region of not more than a few atomic layers. In addition to revealing crystal structure and orientation of the surface layers, the pattern will generally afford some indication of other features which are often of too fine a detail to be seen under the microscope, such as crystal size and shape and the nature of the film surface texture.

FINCH and SUN[6] have applied the electron diffraction method to the study of the substrate effect and bath conditions on the structure of the deposit, and later FINCH, WILMAN and YANG[7] have extended and elaborated the study mainly on single crystal substrates. FINCH and WILLIAMS[2] have also investigated the structure of electrodeposited nickel.

Electrodeposits of copper, nickel and chromium have been studied by numerous authors from different angles. Silver plating is one of the oldest, and technically one of the most important, applications of electrodeposition. It is surprising, however, that comparatively little is known about the structure and orientation of silver deposits produced under various conditions, although the literature contains much information about the various bath compositions and the factors which affect the physical appearance of the deposit. It was therefore deemed necessary to undertake a systematic investigation, by electron diffraction, of the structure of silver deposits. This study includes (i) the influence of basis metal (ii) the influence of bath conditions, mainly composition, addition agents, and current density (iii) the relation between the structure of the deposit and the internal stress produced. The present paper presents some of the facts brought to light the

[6] G. I. FINCH and C. H. SUN, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 852.

[7] G. I. FINCH, H. WILMAN and L. YANG, Faraday Soc., Discussion on Electrode Processes (1947) 144.

course of experiments on substrate influence and the discussion of some of these facts.

Almost all previous electron diffraction investigations on the structure of electrodeposits were carried out on metal substrates which were polished by the traditional mechanical methods. The work of FINCH and his collaborators[8] has shown that mechanical polishing produces an amorphous surface layer (Beilby Layer) formed by the flow of vitreous like or liquid material. The mechanical polishing introduces thermal effects, deformation and undoubtedly strains the surface. It often produces polishing pits and the presence of abrasive particles embedded in the surface is not uncommon. Moreover, the use of abrasives brings about a fracture and tearing of metal crystals to fragments or crystallites. Consequently, there exists, immediately below the amorphous surface layer, a region of disturbed crystalline layers the crystallites of which increase in size as they go deeper into the specimen until the normal crystals in the mass of the specimen are reached[9]. Therefore, even where the specimen is etched before electrodeposition, the revealed structure is not that of the normal metal but that of the sub-surface zone of completely fragmented material. Furthermore, mechanical polishing is a long and tedious operation and even if done with the utmost care, to reduce to minimum the disturbed layer, the reproducibility of the surface is not certain. In this connection, it is interesting to note that FINCH, QUARREL and WILLMAN[10] found that different conditions of polishing give amorphous layers of different depths.

In the present investigation mechanical polishing was abandoned and the electrolytic polishing technique was adopted for the preparation of metal substrates. The method of electrolytic polishing of metals was developed by JACQUET[11] in 1936 and investigated on a theoretical basis by the present author[12]. Electrolytic polishing is accomplished by preferential anodic solution of high points on the surface of the metal in a suitable electrolyte at a certain current density and poten-

---

[8] G. I. FINCH, A. G. QUARREL and J. S. ROEBUCK, Proc. Roy. Soc. [London] A Ser. **145** (1934) 676.

[9] H. RAETHER, Metaux et Corrosion **22** (1947) 2.

[10] G. I. FINCH, A. G. QUARREL and H. WILMAN, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1051.

[11] P. A. JACQUET, Trans. Electrochem. Soc. **69** (1936) 629.

[12] M. HALFAWY, Experientia **5** (1951) 175.

ial range. The electrolytic method, unlike the mechanical one, produces a well defined, clean, and reproducible metal surface. The present author[12, 13] has clearly demonstrated by electron diffraction patterns that the surface then represents the true crystalline structure of the metal without any amorphous or oxide layers. The method is, therefore, most suited for the study of crystal growth and structure on metal surfaces.

II. Experimental

The electrolytic polishing of copper and silver were carried out according to the following methods:

i) COPPER[11]; the electrolyte is aqueous phosphoric acid containing 50 gm per litre H_3PO_4. The current density is 6 amp./dm.^{2} and the voltage across the electrodes is 1.8—2 volts; room temperature.

ii) SILVER[14]; the electrolyte is an aqueous solution containing 3.5 gm per litre of KCN and 30 gm per litre of $AgCN$. The current density is 1.8 amp./dm.^{2} and the voltage across the electrodes is 1.4—1.8 volts; room temperature.

The substrate specimens were pure copper sheet 2×2 cm. and mm. thick. The specimen, before electrolytic polishing, always received a preliminary abrasion with emery paper, followed by degreasing in benzene vapour. After electrolytic polishing for about 5 minutes, the specimen was rapidly washed with distilled water to remove the very viscous anode dissolution products, then pure alcohol. The electropolished copper specimen was used directly in some of the experiments as a substrate for the silver deposit. In other experiments, a fresh deposit of copper from a cyanide bath was plated on the electropolished surface before silver deposition. For silver deposition, the substrate was immersed in the silver-plating bath with both electrodes already connected to the external source of E. M. F. (to avoid chemical displacement). The silver-plating bath had the following composition:

$AgCN$	26.25 gm/litre
KCN	46.25 gm/litre
K_2CO_3	37.50 gm/litre

[13] M. HALFAWY, Proc. Third International Conference on Electrodeposition, London, 1947; Revue de Metallurgie 48 (1951) 787.

[14] L. I. GILBERTSON and O. M. FORTNER, Trans. Electrochem. Soc. 81 (1942) 199.

The current density was 0.20 amp./dm.^{2}; room temperature.

Examination of the specimens in the present work was carried out by the new version of the FINCH camera as manufactured by W. Edwards & Co. London. This camera has the advantage over the old type described by FINCH and WILMAN[15] in using two oil diffusion pumps instead of one mercury pump and in the introduction of rubber ring seals to secure high vacuum at the metal-metal joints. These modifications make the camera more suitable for quick routine work.

After plating, the specimen was quickly washed with distilled water, then alcohol and transferred to the diffraction camera under absolute alcohol. It was rapidly dried inside the camera by evacuation. This treatment was necessary to avoid contamination of the specimens with oxide or sulphide films which gave extra rings in the diffraction patterns.

III. Results

The first series of experiments consisted in the study of the structure of silver deposited on unoriented microcrystalline substrates. Fig. 1 shows the reflection electron diffraction pattern of such a copper substrate produced by electrodeposition from a cyanide bath. The pattern affords the following information (i) the copper deposit is polycrystalline, (ii) the crystals are unoriented, (iii) the dimensions of the pattern agree with the known structure of copper (no extra rings due to oxide or sulphide contaminations) (iv) the absence of any refraction effects (as would be revealed by ring broadening near and towards the shadow edge) shows that the ring pattern obtained at nearly grazing incidence is mainly due to transmission through crystals projecting above the surface and which the electron beam can traverse without appreciable energy loss[16].

Silver was deposited from a cyanide bath on the copper deposit that gave the pattern of fig. 1. When the silver deposit was less than 1000 A° thick, the electron diffraction pattern was of the type shown in fig. 2. From this pattern it is clear that the thin silver deposit growing on the random polycrystalline copper substrate has also a random polycrystalline structure. The definition of the rings and their ungranulated appearance suggest that the crystal size of the silver

[15] G. I. FINCH and H. WILMAN, Ergebn. exakt. Naturwiss. **16** (1937) 353.

[16] G. P. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **128** (1930) 649.

deposit is of the same order as that of the underlying copper crystals (a few hundred A° in diameter).

With increasing thickness, the deposit began to show an oriented structure. The pattern shown in fig. 3 was obtained from a deposit of

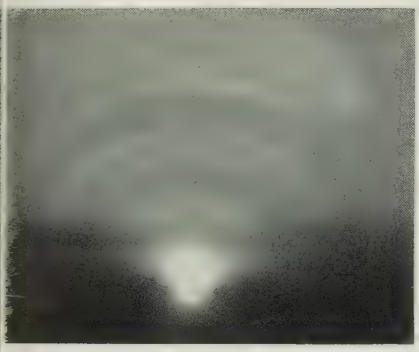


Fig. 1. Copper deposited from cyanide bath; random crystals

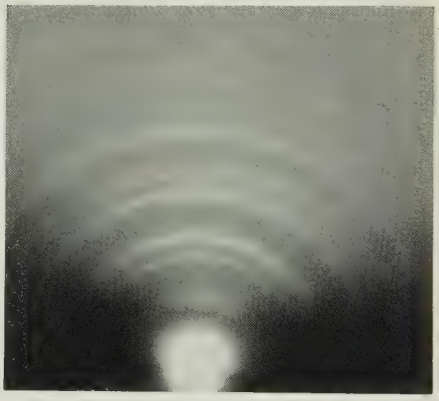


Fig. 2. Silver deposited from a cyanide bath on the copper deposit of fig. 1; silver deposit thickness 900 A°

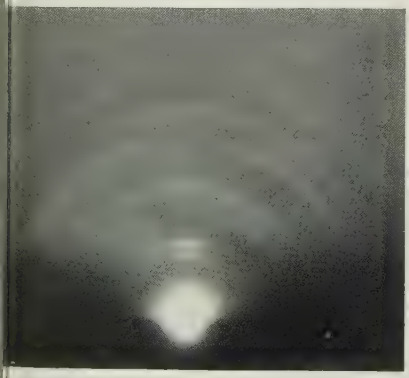


Fig. 3. Silver deposit 5000 A° on copper deposit of fig. 1

Fig. 4. The 5000 A° silver deposit of fig. 3 electropolished

about 5000 A°. The continuous rings are here replaced by arcs characteristic of a moderate (100) and (111) orientation[17]. These orientations must be characteristic of the bath conditions. On electrolytic

[17] The direction of orientation is defined in terms of the indices of planes parallel to the substrate surface.

polishing of this thick deposit it gave the electron diffraction pattern shown in fig. 4. The increase in the width of the arcs which is more pronounced as the shadow edge is approached is evidence of a refractive effect [15] and shows that the pattern has not been formed wholly by transmission through projecting crystals, but partly by reflection i. e. entry and exit of the electron beam through the same flat crystal faces. The pattern, therefore, clearly illustrates the levelling effect produced by electrolytic polishing.

The orientations produced as the deposit increased in thickness must be characteristic of bath conditions and suggest a strong substrate orientating effect on the first few layers of the deposit (exemplified by fig. 2) because otherwise one would have expected to get similar orientations in both thin and thick deposits.

This view was confirmed in a very striking manner by the results obtained with macrocrystalline substrates in the second series of experiments. A macrocrystalline copper specimen was obtained by heating the 2×2 cm. copper pieces in air at about 1000 °C followed by annealing at 500 °C. The oxide layers were removed by pickling in dilute nitric acid. The electron diffraction pattern obtained from this specimen is shown in fig. 5. The spotted appearance of the rings shows that only a small number of crystal projections are diffracting which suggests that the crystals are quite large to be easily seen under the microscope. The orientating influence initiated by this macrocrystalline substrate on the silver deposit extended to a higher range of thickness than the microcrystalline one. A pattern as shown in fig. 6 was always obtained with silver deposits up to 3000 A° thick. The pattern still preserves the spot appearance of a macrocrystalline structure but with dimensions characteristic of the normal lattice constants of silver. Similar results were obtained by FINCH and WILLIAMS [2] in the case of nickel deposits.

The deposition was then continued on the macrocrystalline substrate up to a thickness of 10,000 A° and followed by electron diffraction. The diffraction spots gradually faded and were replaced by continuous rings and eventually by the arc pattern fig. 7 characteristic of the bath conditions.

The effect of electrolytic polishing of the etched macrocrystalline substrate is also of interest. The pattern given by electropolished copper in this case is shown in fig. 8. The elongation of the spots towards the shadow edge is very marked and indicative that the

electropolished surface is extremely i. e. atomically smooth, though slightly undulating (because of the presence of fairly long spots at quite a distance from the central spot). The deposition of silver on this electropolished macrocrystalline surface produced, for vey thin

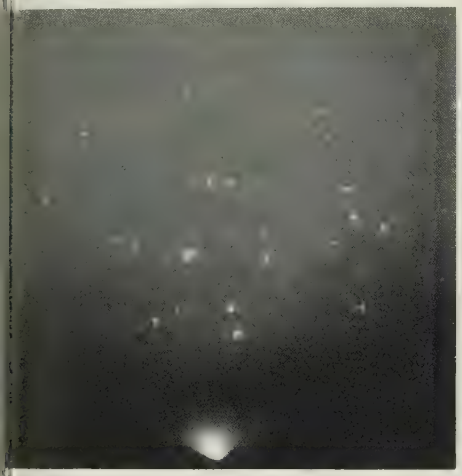


Fig. 5. Macrocrystalline copper substrate (etched)

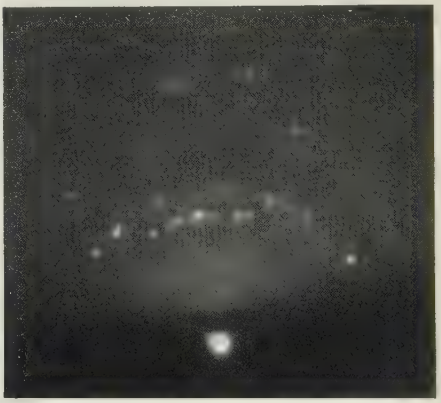


Fig. 6. Silver deposited from cyanide bath on macrocrystalline copper of fig. 5; deposit thickness about 2800 A°

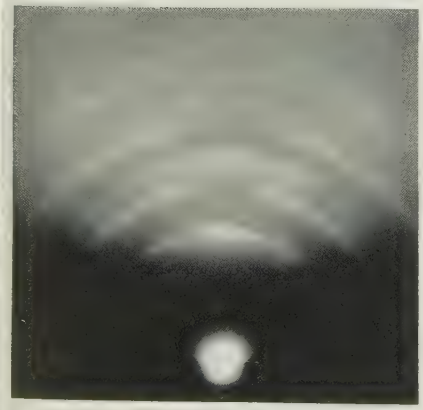


Fig. 7. Silver deposit of thickness 10,000 A° deposited on macro crystalline copper of fig. 5

Fig. 8. Electropolished macrocrystalline copper

deposits (average thickness 150 A°), an atomically smooth, though undulating, silver deposit as shown by the pattern fig. 9. Further increase in the thickness of the deposit up to 400 A° gave a pattern similar to that shown in fig. 4 showing that the deposit has become rather rough and that the pattern is almost wholly due to transmission.

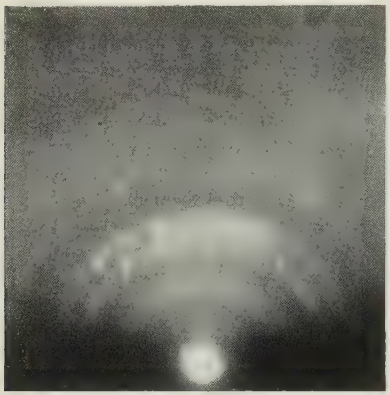


Fig. 9. Silver deposited on electropolished macrocrystalline copper; deposit thickness about 150 A°

FINCH and his co-workers[7] have pointed out that for the substrate influence to prevail, the maximum allowable difference between the atomic spacings in parallel directions in the contact plane of the deposit and substrate had been noted to be about 15% irrespective of the types of crystal growth. Similar conclusions were mentioned by Jacquet in his discussion of the formation of cathodic deposits on electropolished surfaces[18]. Both silver and copper have face centered cubic structures with lattice constants 4.0773 and 3.6078 A° respectively. The difference between these two constants is about 12% of their average value and it, therefore, appears that FINCH's conclusion is also justified in the present case of silver deposition on copper.

Department of Chemical Technology, Alexandria University, Egypt

[18] P. A. JACQUET, Metal Finishing, September (1950) 60.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 205—208 (1957)

Über die Spektren komplexer Vanadin(III)-Verbindungen

Ein Kommentar zu H. Hartmann und C. Furlani

Von

C. J. Ballhausen

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. 12. 56)

Zusammenfassung

Die von Hartmann und Furlani beobachteten zwei Banden der Spektren oktaedrischer Komplexe des dreiwertigen Vanadins beruhen auf folgenden Übergängen: $\nu_1: {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ und $\nu_2: {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$. Es hat sich gezeigt, daß der von Hartmann und Furlani angenommene zweite Übergang theoretisch ganz unwahrscheinlich ist und im Widerstreit zu ihren eigenen experimentellen Untersuchungen steht. Wird dagegen die schon längst von anderen Autoren publizierte Zuordnung der Banden angenommen, kommt man zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Hartmann und Furlani haben vor kurzer Zeit in dieser Zeitschrift eine Arbeit über die Spektren der Vanadium(III)-Komplexe publiziert[1]. Da sie in dieser Arbeit die von anderen vorgeschlagene Deutung der Absorptionsspektren verwerfen, scheint eine nähere Diskussion notwendig zu sein. Wie Hartmann et al. gezeigt haben, gibt es experimentell zwei langwellige Absorptionsbanden in oktaedrischen Komplexen des dreiwertigen Vanadins. Alle Autoren[2, 3, 4, 5], die sich mit der Deutung dieser Spektren beschäftigt haben, sind darin einig, daß das erste Band ν_1 auf dem Übergang ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ beruht. Siehe die Abb. 1.

Die Frage ist nun folgende: Beruht das zweite Absorptionsband auf dem Übergang ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ (*I*) oder ist es ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (II). Hartmann et al. nehmen hier an, daß die erste Möglichkeit

[1] H. Hartmann und C. Furlani, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 162.
[2] F. E. Ilse und H. Hartmann, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 751.
[3] L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4756.
[4] C. J. Ballhausen, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **29** (1955) 8.
[5] L. E. Orgel, J. chem. Physics **23** (1955) 1004.

zutrifft. Das ist nicht richtig; auf Grund aller bekannten theoretischen und experimentellen Tatsachen muß die zweite Zuordnung vorgezogen werden.

Betrachten wir nun die Figur, die sich ausschließlich auf Grund der gruppentheoretischen Untersuchungen Bethes[6] ergibt. Es ist eine Tatsache, daß die dreiwertigen Metallionenkomplexe dem Zustand sehr nahe sind, den man als „das starke Kristallfeld" bezeichnet, und daß damit L eine sehr schlechte Quantenzahl ist. Es ist nun für jeden

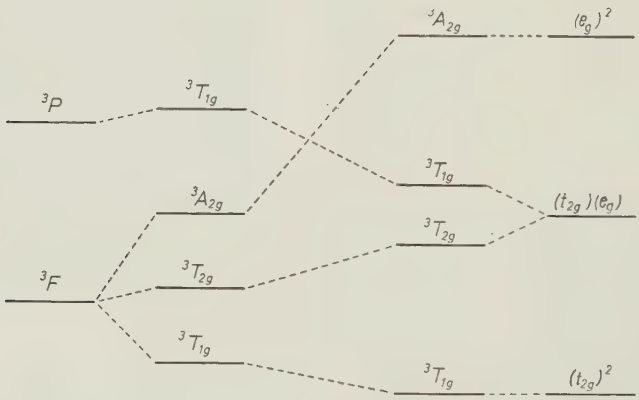


Abb. 1. Termsysteme des $V(III)$-Ion im Oktaederfeld

selbstverständlich (siehe die Abb. 1), daß ein Übergang $^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ höchst unwahrscheinlich ist, da es sich um einen *Zwei-Elektronensprung* handelt. Solche Zwei-Elektronensprünge sind nicht erlaubt. Allein durch die Beobachtung des Termdiagramms kommen wir also zu dem Resultat, daß Vanadin-Komplexe nur zwei Banden haben sollen, und daß das zweite Band dem Übergang $^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ entspricht.

Wie wir nun zeigen werden, gibt diese Zuordnung auch eine befriedigende Übereinstimmung mit den von Hartmann und Furlani angegebenen Spektren. Bezeichnen wir die Energiedifferenz zwischen einem t_{2g} und e_g Elektron mit $10\,Dq$, können wir schreiben:

$E(^3T_{2g}) = 2\,Dq$, $E(^3A_{2g}) = 12\,Dq$ und für die Energie des zwei $^3T_{1g}(F, P)$ gibt es mit Konfigurationswechselwirkung die folgende Determinantgleichung[4,5] (Dq gemessen in cm^{-1}):

[6] H. Bethe, Ann. Physik, 5. Folge **3** (1929) 133.

$$\begin{vmatrix} -6Dq - E & 4Dq \\ 4Dq & 13200 - E \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{oder}$$

$$E = 6600 - 3Dq \pm \sqrt{(6600 - 3Dq)^2 + 16Dq^2 + 6 \cdot 13200Dq} \ \text{cm}^{-1}$$

Es ist nun besser, den Wert von Dq aus dem ersten Absorptionsband zu nehmen, der, wie alle annehmen, auf ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ beruht, als eine Integration der Radialfunktionen zu unternehmen. Das letztere bringt eine willkürliche Wahl von 3 Parametern, ein höchst unsicheres Verfahren, mit sich[7]. In unserer Methode gibt die Natur selbst das Resultat dieser Integration, und der Wert, den wir aus dieser semiempirischen Methode erhalten, wird dazu gebraucht, die Lage des „anderen Bandes" zu bestimmen. Also für $V(H_2O)_6^{+++}$:

$$\nu_1 = 16250 \ \text{cm}^{-1} = 2Dq - (6600 - 3Dq) + \sqrt{(6600 - 3Dq)^2 + 16Dq^2 + 6Dq \cdot 13200}$$

$$\underline{Dq = 1785 \ cm^{-1}}.$$

Betrachten wir nun die zwei Möglichkeiten für ν_2:

$$\nu_2(\text{I}) = 12Dq - (6600 - 3Dq) + \sqrt{(6600 - 3Dq)^2 + 16Dq^2 + 6Dq \cdot 13200}$$

$$\nu_2(\text{II}) = 2\sqrt{(6600 - 3Dq)^2 + 16Dq^2 + 6Dq \cdot 13200}$$

so haben wir mit $Dq = 1785 \ \text{cm}^{-1}$:

$\nu_2(\text{I}) = 34100 \ \text{cm}^{-1}$ und $\nu_2(\text{II}) = 27840 \ \text{cm}^{-1}$. Hartmann und Furlani geben experimentell $\nu_2 = 24200 \ \text{cm}^{-1}$. Es ist offenbar, daß die Möglichkeit (II) in viel besserem Einklang mit dem experimentellen Wert ist, in voller Übereinstimmung mit den theoretischen Bemerkungen am Anfang dieser Notiz. Es ist weiter zu sehen, daß ${}^3A_{2g}$ und ${}^3T_{1g}(P)$ nicht die gleiche Energie haben, wie Hartmann et al. annehmen.

[7] Die ganze Unsicherheit dieser Parameterwahl wirkt sich sehr deutlich in den von Hartmann und Kruse [Z. physik. Chem. Neue Folge 5 (1955) 9.] gegebenen Cr(III)-Rechnungen aus. Sie geben hier zwei von den Parametern an, aber nicht den dritten, und erhalten eine Aufspaltung für $Cr(NH_3)_6^{+3}$, wo „die Übereinstimmung bei dem langwelligen Bande sehr gut ist". Es gibt aber leider im Rahmen der Theorie keine Möglichkeit, mit den angegebenen zwei Parametern den dritten Parameter so zu wählen, daß das von den Autoren angegebene Resultat zu bekommen ist.

Die Tatsache, daß im $Ni(II)$ Komplex alle drei Banden auftreten, ist wiederum sehr einleuchtend. Wir haben das Termdiagramm (siehe Abb. 2). Die zwei ersten Banden $\nu_1: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ und $\nu_2: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$

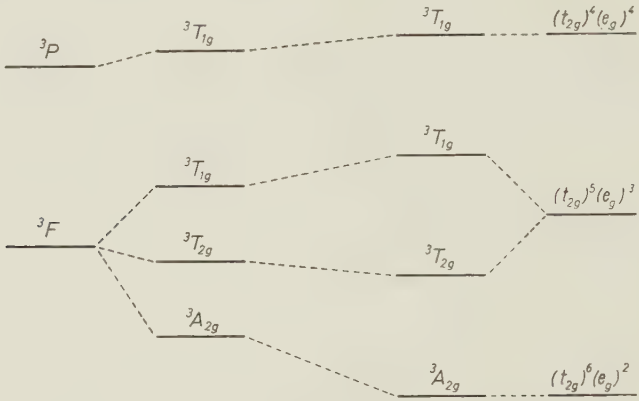


Abb. 2. Termsysteme des $Ni(II)$-Ion im Oktaederfeld

sind beide Ein-Elektronensprünge, das dritte $\nu_3: {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ formell ein *Zwei*-Elektronensprung. Hier gibt es aber die Möglichkeit, daß ${}^3T_{1g}(P)$ mit ${}^3T_{1g}(F)$ eine Konfigurationswechselwirkung aufeinander ausüben können, mit dem Resultat, daß die Wellenfunktion von ${}^3T_{1g}(P)$ nicht eine „reine" Konfiguration ist, sondern eine große Prozentzahl von ${}^3T_{1g}(F)$ enthält. Wie erwartet, sehen wir hier also Banden, im Gegensatz zum Vanadin, wo eine solche Mischung von ${}^3A_{2g}(F)$ mit anderen Ein-Elektronensprung-Termen nicht möglich ist.

Chemisches Laboratorium A. Kgl. Technische Hochschule.
Kopenhagen. Dänemark

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 11, S. 209—212 (1957)

Stellungnahme zu dem Kommentar von C. J. Ballhausen

Von

Hermann Hartmann

(Eingegangen am 13. 12. 56)

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Einwände von Ballhausen gegen die Bandenzuordnung bei V(III)-Komplexen durch Hartmann und Furlani auf einem Irrtum beruhen. Ballhausen hat die entscheidend wichtige Wechselwirkung zwischen ε^2- und $\varepsilon\gamma$-Zuständen übersehen. Seine Argumentation ist deshalb ohne Bedeutung.

Herr Ballhausen hat zu einer Abhandlung über die Zuordnung der Banden bei den Spektren komplexer Vanadin(III)-Verbindungen, die wir zusammen mit C. Furlani in dieser Zeitschrift veröffentlicht haben[1], einen Kommentar verfaßt. Wir sehen uns veranlaßt, zu dem Inhalt dieses Kommentars Stellung zu nehmen:

a) Bei oktaedrischen V^{3+}-Komplexen sind im Rahmen der elektrostatischen Modelltheorie — zunächst formal — zwei kurzwellige Übergänge denkbar und zwar $^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ (I) und $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (II) (siehe Abb. 2 unserer Abhandlung).

Nach Ballhausen soll (I) verboten sein, da es sich dabei um einen Zweielektronensprung handeln soll. Diese Behauptung entstammt aber einer Näherungsbetrachtung, die wir die verkürzte $\varepsilon\gamma$-Konfigurationsmethode nennen wollen und die im vorliegenden Fall, wie wir zeigen werden, schlecht ist. Die verkürzte $\varepsilon\gamma$-Konfigurationsmethode kann aus der vollständigen $\varepsilon\gamma$-Konfigurationsmethode, wie sie etwa Tanabe und Sugano[2] verwenden, durch zusätzliche Vernachlässigungen entstanden gedacht werden.

Die vollständige Methode unterscheidet sich von unserer Methode nur durch eine physikalisch bekanntlich irrelevante Basistransformation.

Wenn man zunächst von der Konfigurationswechselwirkung zwischen ^3F und ^3P absieht, enthalten die Eigenfunktionen f_1, f_2, f_3

[1] Z. physik. Chem. Neue Folge 9 (1956) 162.

[2] Y. Tanabe und S. Sugano, Proc. physic Soc. Japan 9 (1954) 753, 766.

(unsere Abhandlung S. 164) zu 2/3 Anteile aus der Konfiguration ε^2 und zu 1/3 Anteile aus der Konfiguration $\varepsilon\gamma$. Der Übergang zu dem Term $^3A_{2g}$, der aus der Konfiguration γ^2 entsteht, wäre aber *nur dann* ein reiner Zweielektronensprung, wenn die Eigenfunktionen des Grundzustandes *nur* Anteile aus ε^2 enthielten. Dieser Fall kann bei entsprechend starkem Komplexfeld theoretisch eintreten, wenn die Konfigurationswechselwirkung zwischen ^3F und ^3P, die die Funktionen f_1, f_2, f_3 und p_1, p_2, p_3 vermischt, soweit gekommen ist, daß in den beiden $^3T_{1g}$-Zuständen die beiden Gruppen von Eigenfunktionen zu 33 bzw. 67% vertreten sind. Tatsächlich beträgt die Beteiligung aber, wie wir gezeigt haben — und damit stimmen wir ja wohl mit BALLHAUSEN überein — nur 4 bzw. 96%. Der eine $^3T_{1g}$-Zustand ist also noch praktisch ein reiner F-Zustand, während der andere praktisch ein reiner P-Zustand ist. Von einem Wirksamwerden der Zweielektronensprung-Verbotsregel kann also noch gar nicht die Rede sein.

Daß BALLHAUSEN zu dem, wie wir gezeigt haben, irrigen Schluß kommt, daß der Übergang I verboten ist, weil er angeblich ein Zweielektronensprung sein soll, ist nur so zu verstehen, daß er am Ausgangspunkt der $\varepsilon\gamma$-Konfigurationsmethode stehen bleibt und den Grundzustand $^3T_{1g}$ für einen reinen ε^2-Zustand hält, während gerade die Tatsache der sehr geringen Konfigurationswechselwirkung zwischen den beiden $^3T_{1g}$-Termen, die auch von BALLHAUSEN betont wird, zeigt, daß die Mischung von ε^2- und $\varepsilon\gamma$-Zuständen sehr merklich und keineswegs geringfügig ist.

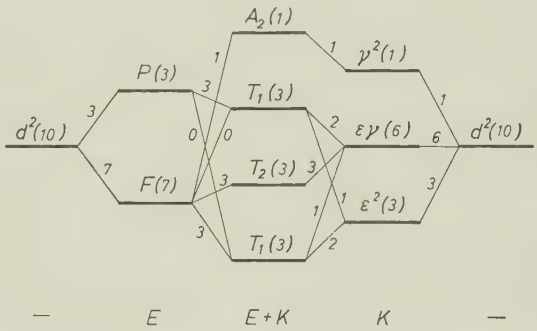
Wenn BALLHAUSEN weiter meint, daß der Übergang (II), der nach seiner Auffassung allein stattfinden soll, voll erlaubt sei, so ist er im Irrtum. Ohne Konfigurationswechselwirkung zwischen ^3F und ^3P ist der Übergang II im Rahmen des elektrostatischen Modells durch die Auswahlregel $\Delta L <= 0, \pm 1$ sogar streng verboten. Erst wenn die Konfigurationswechselwirkung einsetzt, wird die Auswahlregel durchbrochen, weil dann jeder der beiden $^3T_{1g}$-Terme F- und P-Anteile enthält. Diese Wechselwirkung ist aber, wie auch BALLHAUSEN betont, sehr geringfügig, so daß also die dem Übergang II entsprechende Bande recht schwach sein wird.

Obwohl andere Autoren „schon längst" — und das doch wohl, nachdem wir durch unsere Arbeiten das Forschungsgebiet der allgemeinen theoretischen Komplexspektroskopie auf der Grundlage des elektrostatischen Modells überhaupt erst eröffnet hatten — die diskutierte Frage entschieden haben, ist also die von uns vertretene

Ansicht über die Möglichkeit der Übergänge I und II wohl begründet und wohl auch besser begründet, als die von BALLHAUSEN vertretene Meinung.

b) Abgesehen von theoretischen Erwägungen hat das *Experiment* ergeben, daß „die" kurzwellige Bande der oktaedrischen V^{3+}-Komplexe mit großer Wahrscheinlichkeit das Produkt der Überlagerung zweier Banden darstellt. Auf diese Tatsache, die mit seiner Vorstellung nicht in Einklang zu bringen ist, geht BALLHAUSEN gar nicht ein.

c) BALLHAUSEN versucht, mit einer quantitativen Termberechnung, bei der letzten Endes eine Differenz von 4000 cm^{-1} übrig bleibt, die Unrichtigkeit unserer Auffassung zu beweisen.



Um diesen Einwand zu entkräften, verweisen wir auf eine Notiz[3], die wir in dieser Zeitschrift publiziert haben. Dort haben wir uns mit der Frage nach den physikalischen Gründen für den unerwartet großen Gültigkeitsbereich der elektrostatischen Modelltheorie beschäftigt und gezeigt, daß eine zu hohe Bewertung der quantitativen Resultate der Theorie auf eine formalistische Spielerei hinausläuft[4].

Zur Ergänzung unserer Darlegungen geben wir das genealogische Schema der Terme des d^2-Problems für den oktaedrischen Fall. Die Zahlen hinter den Termsymbolen geben den Entartungsgrad an. Die Zahlen an den genealogischen Verbindungslinien der Terme geben die

[3] Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 376.

[4] Die Bemerkungen von BALLHAUSEN über die Berechnung der Termsysteme von *Cr*(III)-Komplexen beruhen offensichtlich auf einem Mißverständnis. Wir werden auf sie in einer demnächst erscheinenden Arbeit über neue experimentelle Ergebnisse an *Cr*-Komplexen eingehen.

Zahl der unabhängigen Zustände an, die die Terme für den Fall verschwindender Konfigurationswechselwirkung zwischen F und P bzw. $T_1(F)$ und $T_1(P)$ gemeinsam haben. E, K, $E+K$ bedeuten die Termsysteme, die bei alleiniger Einschaltung der Elektronenwechselwirkung, alleiniger Einschaltung des Komplexfeldes bzw. gleichzeitiger Einschaltung von Elektronenwechselwirkung und Komplexfeld sich ausbilden[5].

---

[5] BALLHAUSEN verwendet in seinen Abbildungen für ε und γ die Symbole t_{2g} und e_g.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 11, S. 213—233 (1957)

Das Disproportionierungsgleichgewicht des Titantrichlorids

Von

HERMANN HARTMANN und GÜNTER RINCK

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. 12. 56)

Zusammenfassung

Das Gleichgewicht der Disproportionierung des Titantrichlorids wurde zwischen 540 und 700°C nach der Methode des „Einfrierens" von Gleichgewichten durch Abschrecken gemessen. Der $TiCl_4$-Partialdruck nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Die Disproportionierung ist demnach endotherm. In dem untersuchten Temperaturbereich ergibt sich eine mittlere Reaktionsenthalpie von $\Delta H^\circ = 35{,}5 \pm 0{,}5$ kcal und eine mittlere Reaktionsentropie von $\Delta S^\circ = 36{,}2 \pm 0{,}6$ Cl. Zur Kenntnis der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wurden orientierende Messungen gemacht. Auf die Möglichkeit des Auftretens einer zweiten $TiCl_3$-Modifikation beim Abschrecken der Ampullen wird hingewiesen. Für das feste Titandichlorid berechnet man aus den Gleichgewichtsmessungen eine Normalenthalpie von $H^\circ_{298,16} = -121{,}0 \pm 1{,}1$ kcal/mol und eine Normalentropie von $S^\circ_{298,16} = 26{,}2 \pm 2{,}1$ Cl/mol.

Einleitung

Das Titan bildet bekanntlich drei wasserfreie Chloride, das Tetrachlorid $TiCl_4$, das Trichlorid $TiCl_3$ und das Dichlorid $TiCl_2$. Von diesen Verbindungen fehlten bis vor kurzem zuverlässige thermodynamische Daten. Sie waren deshalb in letzter Zeit Gegenstand zahlreicher Arbeiten.

Besonders das thermische Verhalten der niederen Titanchloride beanspruchte großes Interesse. So wurde auch das Gleichgewicht der Disproportionierung des Titantrichlorids

$$2\,TiCl_3\,(\text{fest}) \rightleftharpoons TiCl_2\,(\text{fest}) + TiCl_4\,(\text{Gas}) \qquad \text{(I)}$$

von FARBER und DARNELL[1], SKINNER und RUEHRWEIN[2] und von SANDERSON und MACWOOD[3] untersucht. Ihre Arbeiten wurden

[1] M. FARBER und A. J. DARNELL, J. physic. Chem. 59 (1955) 156.

[2] G. B. SKINNER und R. A. RUEHRWEIN, J. physic. Chem. 59 (1955) 113.

[3] B. S. SANDERSON und G. E. MACWOOD, J. physic. Chem. 60 (1956) 316.

während bzw. nach Abschluß unserer hier mitgeteilten Versuche veröffentlicht.

FARBER und DARNELL benutzten zur Messung des $TiCl_4$-Partialdruckes eine Effusionszellen-Methode. Ihre Untersuchungen erstreckten sich über den Temperaturbereich von 340 bis 460°C. Wie aber schon SANDERSON und MACWOOD[3] festgestellt haben, erhält man nach diesem Verfahren für das Gleichgewicht (I) keine brauchbaren Ergebnisse.

In den Arbeiten von SKINNER und RUEHRWEIN und von SANDERSON und MACWOOD wird über Messungen des Gesamtdruckes über dem Bodenkörper $TiCl_3/TiCl_2$ im Temperaturbereich von 530 bis 660°C bzw. von 400 bis 550°C berichtet. Die Meßmethodik ist in beiden Fällen etwa die gleiche. Der Gesamtdruck des Systems setzt sich zusammen aus dem $TiCl_4$-Partialdruck des Gleichgewichtes (I) und den Sättigungsdampfdrucken von $TiCl_2$ und $TiCl_3$. Während die Verdampfung des Titandichlorids bei den erwähnten Temperaturen nach den neuesten Untersuchungen[2] noch sehr gering und gegenüber dem $TiCl_4$-Partialdruck vernachlässigbar ist, besitzt das Titantrichlorid oberhalb 500°C schon recht beträchtliche Sättigungsdrucke. Aus den Gesamtdrucken läßt sich demnach nur bei genauer Kenntnis der Dampfdrucke des Titantrichlorids auf die $TiCl_4$-Partialdrucke des Gleichgewichtes (I) schließen.

Die Dampfdruckkurve des Titantrichlorids ist auch heute noch sehr unsicher. Da sich die Angaben hierüber von FARBER und DARNELL[1], SKINNER und RUEHRWEIN[2], SANDERSON und MACWOOD[4] und von GOSSEL[5] erheblich unterscheiden, gewinnt man aus den Gesamtdruckmessungen an Gleichgewicht (I) nur sehr unsichere Werte des $TiCl_4$-Partialdruckes.

In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Druck unabhängig von den Sättigungsdrucken des $TiCl_3$ und $TiCl_2$ bestimmt. Für die Messungen wurde das Temperaturgebiet zwischen 540 und 700°C gewählt.

Meßmethode

Als Meßmethode wurde die des „Einfrierens" von Gleichgewichten durch Abschrecken angewendet. Dabei werden mit Titantrichlorid beschickte, evakuierte Ampullen in einem elektrischen Ofen einige Zeit

[4] B. S. SANDERSON und G. E. MACWOOD, J. physic. Chem. 60 (1956) 314.
[5] H. GOSSEL, Dissertation Frankfurt am Main 1956.

auf konstanter Temperatur gehalten und nach Einstellung des Gleichgewichtes durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abgekühlt. Beim Abschrecken kondensieren die gasförmigen niederen Titanchloride und ein Teil des gebildeten Titantetrachlorids. Durch eine einfache Vakuumdestillation bei Zimmertemperatur läßt sich das $TiCl_4$ von dem $TiCl_3/TiCl_2$-Bodenkörper trennen. Die Menge des gebildeten Titantetrachlorids wird auf chemischem Wege über eine Titananalyse bestimmt.

Erhitzt man niedere Titanchloride in einem abgeschlossenen System, so sind verschiedene Gleichgewichte theoretisch möglich. Wir gingen bei unseren Versuchen immer von reinem Titantrichlorid aus und sorgten durch Anwendung einer ausreichenden Menge dafür, daß auch nach Einstellung des Gleichgewichtes Titantrichlorid im Bodenkörper vorlag. Eine Überlegung an Hand des GIBBSschen Phasengesetzes und eine thermodynamische Überschlagsrechnung ergeben, daß sich dann nur das Gleichgewicht (I) einstellt.

Die Experimente bestätigen diese Überlegungen: In dem in der Ampulle verbleibenden Rückstand konnte bei keinem Versuch die Anwesenheit von metallischem Titan beobachtet werden. Der Bodenkörper des Gleichgewichts bestand nur aus Titantrichlorid und Titandichlorid. Demnach wäre durch eine exakte Messung des $TiCl_4$-Partialdruckes die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (I) eindeutig bestimmt.

Trotz dieser theoretischen und experimentellen Ergebnisse kann bei der Auswertung der Gleichgewichtsmessungen noch eine Komplikation auftreten, wenn der Bodenkörper aus festen Lösungen der niederen Titanchloride ineinander besteht. Nach den Beobachtungen von FARBER und DARNELL[1] und von SANDERSON und MACWOOD[3] ist Titandichlorid in festem Titantrichlorid im Temperaturbereich von 350 bis 600°C praktisch unlöslich. Titantrichlorid besitzt also keine oder nur eine sehr geringe Phasenbreite. SANDERSON und MACWOOD schließen aber aus dem Absinken ihrer Gleichgewichtsgesamtdrucke auf der Dichlorid-reichen Seite des Systems bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C auf eine merkliche Löslichkeit des Trichlorids im Dichlorid. Dieser Schluß wird noch durch kalorimetrische Messungen von CLIFTON und MACWOOD[6] bekräftigt.

---

[6] D. G. CLIFTON und G. E. MACWOOD, Heat of Formation of Titanium Dichloride, RF Project 553, Technical Report 2, The Ohio State University Research Foundation, Columbus 10, Ohio 1955, S. 18.

Bei unseren Versuchen wurde das Atomverhältnis $Cl : Ti = 2{,}6$ im Bodenkörper nie unterschritten, so daß mit großer Wahrscheinlichkeit immer ungelöstes Titantrichlorid vorhanden war. Wir dürfen deshalb unsere gemessenen $TiCl_4$-Drucke als die Gleichgewichtsdrucke der Reaktion (I) ansehen.

Apparatur

Als Thermostat zum Erhitzen der Ampullen auf konstante Temperaturen diente ein elektrischer Ofen. Besonderer Wert wurde auf die Konstanz der jeweiligen Meßtemperatur gelegt, um eine sichere Gleichgewichtseinstellung zu ermöglichen. Dazu diente eine Temperaturregelanlage. Außerdem war eine große Genauigkeit in der Temperaturmessung erforderlich, da bei dem zu untersuchenden Gleichgewicht eine starke Temperaturabhängigkeit zu erwarten war.

In das Sinterkorundrohr des Reaktionsofens war ein acht Kilogramm schwerer Gußeisenblock geschoben, der den Temperaturgradienten im Inneren möglichst klein halten sollte. Er war einseitig mit einer weiten Bohrung versehen, die den eigentlichen Ofenraum bildete und zur Aufnahme der Ampullen diente. Die Heizung erfolgte über zwei getrennte Wicklungen, von denen Korundrohr und Block je eine trugen. Über die Rohrwicklung wurde eine konstante Grundheizung eingestellt. Die Blockheizung diente zur Temperaturregelung. Diese geschah mit einer Anlage, die aus Temperaturfühler, Kompensationseinrichtung, Spiegelgalvanometer mit Projektor, Photozelle mit Thyratronschaltglied und Quecksilberrelais bestand. Als Temperaturfühler wurden zwei hintereinandergeschaltete $Ni/CrNi$-Thermoelemente benutzt, die in Bohrungen des Gußblocks steckten. Experimentell wurde die Regelgenauigkeit bei 600°C zu $\pm$ 0,3 Grad ermittelt. Die Versuchstemperatur wurde mit einem geeichten $Pt/PtRh$-Thermoelement im Kompensationsverfahren gemessen. Seine Anzeige wurde von Zeit zu Zeit an den Schmelzpunkten von Zinn, Blei, Zink, Antimon und Natriumchlorid kontrolliert. Die Meßgenauigkeit der Versuchstemperatur betrug $\pm$ 0,5 Grad.

Zum Evakuieren der Quarzampullen beim Ausheizen und beim Beschicken mit Titantrichlorid und für die Vakuumdestillation zur Trennung des Titantetrachlorids vom $TiCl_3/TiCl_2$-Bodenkörper nach „Einfrieren" des Gleichgewichts diente eine Hochvakuumapparatur. Ihr angeschlossen war eine Anlage zur Trocknung von Stickstoff, der als Schutzgas beim Einfüllen von Titantrichlorid in die Quarzampullen benutzt wurde.

Die Substanz

Für die Gleichgewichtsuntersuchungen wurde möglichst reines wasserfreies Titantrichlorid benötigt. Es wurde durch Reduktion von Titantetrachlorid mittels Wasserstoff in der Gasphase hergestellt. Möglicherweise am Trichlorid noch anhaftendes Tetrachlorid wurde durch Abpumpen sorgfältig entfernt.

Die Darstellungsapparatur und Versuchsführung sowie die Analyse des Produktes wurden an anderer Stelle[7] bereits ausführlich beschrieben.

---

[7] H. HARTMANN, H. L. SCHLÄFER und K. H. HANSEN, Z. anorg. allg. Chemie **284** (1956) 153.

Das nach diesem Verfahren dargestellte Titantrichlorid war kristallin und zeigte eine dunkelviolette Farbe. Es wurde unter trockenem Stickstoff aufbewahrt.

Analyse des Titantrichlorids:

	Ti	Cl	$Ti : Cl$
Gefunden	31,5 %	68,8 %	1,00 : 2,95
Für $TiCl_3$ berechnet . . .	31,05 %	68,95 %	1,00 : 3,00

Meßvorgang

Als Reaktionsgefäße wurden Ampullen aus durchsichtigem Quarzglas benutzt. Sie hatten die Form einseitig geschlossener, 65 bis 70 cm³ fassender Zylinder und liefen in Rohre mit geringerem Durchmesser aus, die am oberen Ende Schliffkerne QK trugen (Abb. 1). Zur Reinigung wurden sie zunächst mit Königswasser ausgekocht, mit dest. Wasser nachgespült und getrocknet. Dann wurden sie mit einem Pumpstutzen versehen, einer Verengung des Ansatzrohres, die das spätere Abschmelzen unter Hochvakuum erleichterte. Die auf diese Weise vorbereiteten Ampullen wurden über eine Schliffverbindung an die Hochvakuumapparatur angeschlossen und mit dem Handgebläse unter gleichzeitigem Pumpen auf Hochvakuum zwei Stunden lang ausgeheizt. Anschließend wurden die evakuierten Ampullen mit trockener Luft gefüllt, von der Vakuumapparatur abgenommen und sofort in einen Exsikkator gestellt. Die erkalteten gut trockenen Ampullen wurden auf der Analysenwaage gewogen.

Das wasserfreie Titantrichlorid wurde in einem besonderen Gefäß V (Abb. 1) unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß aufbewahrt. Über der Substanz befand sich Reinstickstoff als Inertgas.

Die Quarzampullen wurden folgendermaßen mit Titantrichlorid gefüllt (Abb. 1): Unter Durchleiten von trockenem Stickstoff über H wurde das $TiCl_3$-Aufbewahrungsgefäß V in waagrechter Lage bei O geöffnet und ein Übergangsstück U mit einem eingeschmolzenen Trichter angeschlossen. Das Übergangsstück verband das Aufbewahrungsgefäß mit der Quarzampulle Q. Der Trichterhals ragte in den Quarzkern QK hinein. Nun wurden über H Quarzampulle und Aufbewahrungsgefäß

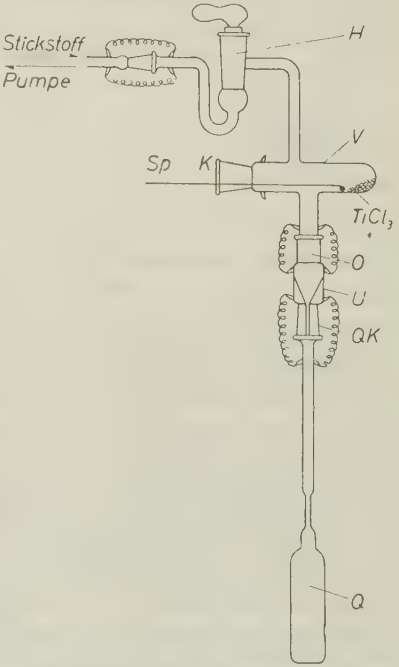


Abb. 1. Füllen der Quarzampullen

evakuiert und anschließend mit trockenem Stickstoff gefüllt. Nach Öffnen bei K brachte man unter strömendem Stickstoff das Titantrichlorid mittels eines Nickelspatels Sp portionsweise durch das Übergangsstück mit Trichter in die Quarzampulle. Darauf wurde das Aufbewahrungsgefäß bei K wieder verschlossen, die Quarzampulle bei strömendem Schutzgas abgenommen und sofort an die Hochvakuumapparatur angeschlossen. Die mit $TiCl_3$ beschickten Ampullen wurden evakuiert und bei fortwährendem Pumpen an der Verengung abgeschmolzen. Durch Zurückwägen des abgeschmolzenen Teiles zusammen mit dem zugehörigen, vorher sorgfältig entfetteten und gesäuberten Quarzkern ließ sich unter Berücksichtigung des Luftauftriebs bei der Wägung die eingefüllte $TiCl_3$-Menge bestimmen.

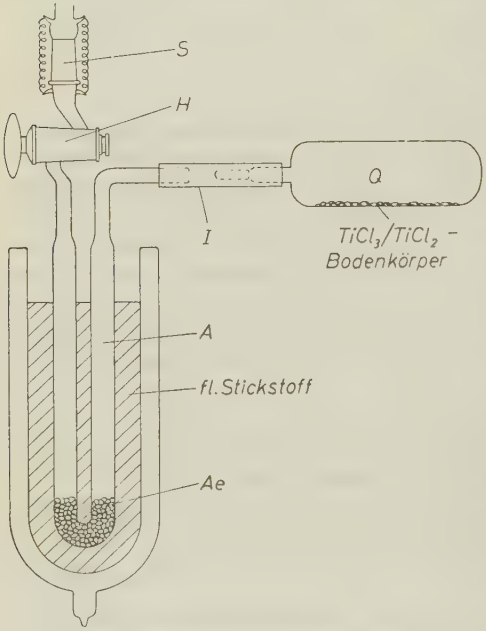


Abb. 2. Abtrennung des $TiCl_4$ vom Bodenkörper

Nachdem der Reaktionsofen mittels der Temperaturregelanlage auf eine gewünschte konstante Meßtemperatur zwischen 540 und 700 °C eingefahren war, wurde eine auf die beschriebene Weise vorbereitete Ampulle mit einem Schieber aus Eisen in den Ofenraum gebracht. Dabei sank die Temperatur der Meßstelle plötzlich stark ab; sie erreichte aber nach kurzer Zeit wieder ihren ursprünglichen Wert. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurde die Ampulle eine bestimmte Zeit bei dieser Temperatur gelassen, dann schnell aus dem Ofen herausgezogen und in einem Bad mit kaltem Wasser abgeschreckt. Dadurch wurde der Reaktionszustand, der sich bei der Meßtemperatur einstellte, eingefroren. Beim Abschrecken kondensierte ein Teil des gebildeten $TiCl_4$ aus.

Zur Bestimmung des bei der Meßtemperatur vorliegenden $TiCl_4$-Partialdruckes mußte nun das $TiCl_4$ vom Bodenkörper getrennt werden, was durch eine Vakuumdestillation bei Zimmertemperatur erreicht wurde. Titantrichlorid und Titandichlorid haben bei Zimmertemperatur einen verschwindend geringen Dampfdruck und blieben dabei in der Ampulle zurück. Es wurde wie folgt verfahren (Abb. 2): Das Ansatzrohr der Quarzampulle Q wurde über ein Stück Igelitschlauch I mit einem U-förmigen Ausfriergefäß A verbunden, das mit einigen Ätzkaliplätzchen Ae beschickt war. Der eine Schenkel des Ausfriergefäßes war mit einem Hahn H und einem Schliff S versehen, der den Anschluß an die Hochvakuumapparatur ermöglichte. In der Verbindung Ampulle-Ausfriergefäß waren Hahn und Schliffe zu vermeiden, da sich jegliche Art von

Schmiermittel als nicht resistent gegenüber $TiCl_4$ erwies. Zunächst wurden Ausfriergefäß und Igelitschlauch bis zum Ampullenansatzrohr evakuiert und der Hahn H geschlossen. Nun wurde die Spitze der Abschmelzstelle des Ansatzrohres im Igelitschlauch abgebrochen und dadurch die Ampulle geöffnet. Bei gleichzeitiger Kühlung des Ausfriergefäßes mit flüssigem Stickstoff destillierte das $TiCl_4$ im Vakuum in das U-Rohr und kondensierte dort quantitativ. Nach einiger Zeit wurde die ganze Anordnung nochmals über H evakuiert, wodurch auch der restliche $TiCl_4$-Dampf aus der Ampulle gesaugt wurde und sich im Ausfriergefäß niederschlug. Der Igelitschlauch wurde nun mittels eines Quetschhahns abgesperrt und damit das Ausfriergefäß von der Ampulle getrennt. Das Titantetrachlorid reagierte nach Wegnehmen der Kühlung mit dem Ätzkali. Das ganze Gemisch wurde mit destilliertem Wasser aus dem U-Rohr gespült, mit halbkonzentrierter Schwefelsäure neutralisiert und gelöst. Aus dem Titangehalt der Lösung, der photometrisch über die Peroxo-disulfato-titansäure bestimmt wurde[8], konnte die gebildete Menge $TiCl_4$ berechnet werden.

Zur Kontrolle wurde auch der in der Ampulle verbliebene $TiCl_2/TiCl_3$-Bodenkörper in verdünnter Schwefelsäure gelöst und quantitativ auf Titan untersucht. Die Summe des Titans aus beiden Analysen mußte den Titangehalt des eingewogenen $TiCl_3$ ergeben.

Für die Berechnung des $TiCl_4$-Gleichgewichts-Partialdruckes war noch die Kenntnis des Reaktionsvolumens erforderlich. Der Inhalt der leeren Quarzampullen wurde durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt. Dieses Volumen mußte durch Abziehen des Eigenvolumens des Bodenkörpers korrigiert werden, um den vom $TiCl_4$-Dampf erfüllten Reaktionsraum zu erhalten. Das Bodenkörpervolumen wurde nach einer Überschlagsrechnung ermittelt.

Meßergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen des $TiCl_4$-Gleichgewichts-Partialdruckes der Reaktion (I) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Es erwies sich als notwendig, die Einwaagen des festen $TiCl_3$ geeignet zu bemessen, um reproduzierbare Meßwerte zu erhalten. Sie wurden nach einer einfachen Überlegung abgeschätzt. Einerseits durfte eine bestimmte Mindestmenge an Trichlorid nicht unterschritten werden, um das Vorliegen von ungelöstem, festem $TiCl_3$ im Bodenkörper zu garantieren, andererseits wirkte sich ein größerer Überschuß an $TiCl_3$ so störend aus, daß die Meßergebnisse unbrauchbar wurden. Beispiele hierfür sind die Versuche 8, 9 und 25 in Tab. 2.

Der Temperaturbereich der Messungen liegt zwischen 540 und 700° C. Unterhalb 540° C sind die $TiCl_4$-Gleichgewichtsdrucke schon sehr niedrig (kleiner als 15 Torr), wofür das benutzte Meßverfahren nicht mehr so gut geeignet ist. Oberhalb 700° C wurden keine Messungen

[8] W. Fresenius und G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Band IVb, Springer-Verlag 1950, S. 82.

mehr ausgeführt, da hier öfters die Ampullen beim Abschrecken platzten. Die Verweilzeiten der Proben im Ofen waren von Versuch zu Versuch verschieden.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (I) lautet

$$K_p = p_{TiCl_4} \tag{1}$$

Nach Messungen von FUNAKI und UCHIMURA[9] gehorcht $TiCl_4$-Dampf im hier untersuchten Temperaturbereich und bei den sich einstellenden $TiCl_4$-Drucken praktisch exakt dem idealen Gasgesetz. Folglich gilt

$$p_{TiCl_4} = \frac{m_{TiCl_4}}{M_{TiCl_4}} \frac{RT}{v} \tag{2}$$

oder

$$p_{TiCl_4} = \frac{m_{Ti}}{A_{Ti}} \frac{RT}{v} \tag{3}$$

Hierbei bedeuten p_{TiCl_4} den Partialdruck des $TiCl_4$, m_{TiCl_4} die Masse des $TiCl_4$ im Gasraum, M_{TiCl_4} das Molekulargewicht von $TiCl_4$, m_{Ti} die Menge Titan, die in m_{TiCl_4} enthalten ist, A_{Ti} das Atomgewicht von Titan, v das Volumen des Reaktionsraumes, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Wird v in Litern und m_{Ti} in Gramm gemessen, so gilt

$$p_{TiCl_4}\,[\text{Torr}] = 1{,}3019\,\frac{m_{Ti}\,T}{v} \tag{4}$$

Nach dieser Gleichung wurden die Werte der Tab. 1 und 2 berechnet.

Die Gleichgewichtskonstanten $K_p = p_{TiCl_4}$ [Torr] sind in Abb. 3 in logarithmischem Maßstab gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur $1/T$ aufgetragen. Der $TiCl_4$-Gleichgewichts-Partialdruck nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Reaktion (I) ist demnach endotherm.

Bei näherem Betrachten des Inhaltes der schnell abgekühlten Ampullen konnten bei fast allen Versuchen drei gut unterscheidbare feste Substanzen beobachtet werden. Neben dem ursprünglich eingesetzten violetten $TiCl_3$ waren noch ein schwarzer und ein brauner bis goldgelber Festkörper zu erkennen. Die schwarze Substanz war gut kristallisiertes $TiCl_2$, die braune Substanz lag teils in pulvriger Form, teils in prächtigen, scherenförmig gekreuzten Kristallflitterchen vor. Letztere ging durch mehrstündiges Tempern der Ampulle bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C in eine violette Substanz über. Es handelt sich bei dem braunen wie bei dem violetten Stoff um $TiCl_3$.

[9] K. FUNAKI und K. UCHIMURA, J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 57 (1954) 538.

Tabelle 1. *Zusammenstellung der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen an Reaktion* (I)

Es bedeuten: G = Gewicht der Einwaage an $TiCl_3$, v = Volumen des Reaktionsraumes, m_{Ti} = Titangehalt des gebildeten $TiCl_4$, D = Verweilzeit der Ampullen im Ofen, T = Versuchstemperatur und p_{TiCl_4} = $TiCl_4$-Gleichgewichts-Partialdruck der Reaktion (I)

Versuch Nr.	G [mg]	v [ml]	m_{Ti} [mg]	D [min]	T [°K]	$1/T \cdot 10^4$	$K_p = p_{TiCl_4}$ [Torr]
16	28,3	66,18	1,06	175	815,7	12,259	17,0
17	24,8	68,27	1,37	20	815,9	12,256	21,3
6	33,2	66,58	1,44	165	827,8	12,080	23,3
7	45,6	65,84	2,13	150	836,2	11,959	35,2
22	50,1	68,01	2,72	120	845,0	11,834	44,0
23	69,3	66,29	2,94	175	857,5	11,662	49,5
12	65,4	65,98	3,49	135	863,3	11,583	59,4
24	80,3	67,87	4,38	140	870,2	11,492	73,1
5	92,4	68,02	5,22	120	880,3	11,360	87,9
14	133,8	66,15	6,46	135	891,5	11,217	113
15	123,7	65,79	7,31	115	891,4	11,218	129
20	156,3	68,32	9,54	130	902,6	11,079	164
4	195,0	66,34	11,05	125	914,1	10,940	198
21	209,0	66,51	13,63	110	922,7	10,838	246
1	254,0	66,44	16,05	130	935,0	10,695	294
18	278,4	67,84	18,74	100	939,7	10,642	338
10	339,2	65,84	21,46	105	944,9	10,583	401
2	352,2	68,10	26,58	130	959,0	10,428	487
19	395,1	66,19	29,50	110	968,6	10,324	562
11	400,9	65,87	34,69	85	974,1	10,266	668

Tabelle 2. *Ergebnisse der Messungen mit großem Überschuß an $TiCl_3$ im Bodenkörper*

Versuch Nr.	G [mg]	v [ml]	m_{Ti} [mg]	D [min]	T [°K]	$1/T \cdot 10^4$	p_{TiCl_4} [Torr]
9	249,7	66,27	6,39	120	836,3	11,957	105
8	98,4	66,64	3,70	150	836,0	11,962	60,4
25	587,7	67,72	35,56	110	958,7	10,431	655

Nach Angaben von Böck und Moser[10, 11] existieren vom wasserfreien Titantrichlorid zwei Modifikationen. Bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von gasförmigem $TiCl_4$

[10] F. Böck und L. Moser, Monatshefte **33** (1912) 1407.

[11] F. Böck und L. Moser, Monatshefte **34** (1913) 1825.

und Wasserstoff erhielten sie $TiCl_3$ als braunen, krümeligen, pyrophoren Beschlag. Dieser Stoff wandelte sich im Vakuum oberhalb etwa 150° C monotrop in die bekannte violette Form des Trichlorids um und unterschied sich von letzterer in der Lösungswärme um 2,35 kcal/mol.

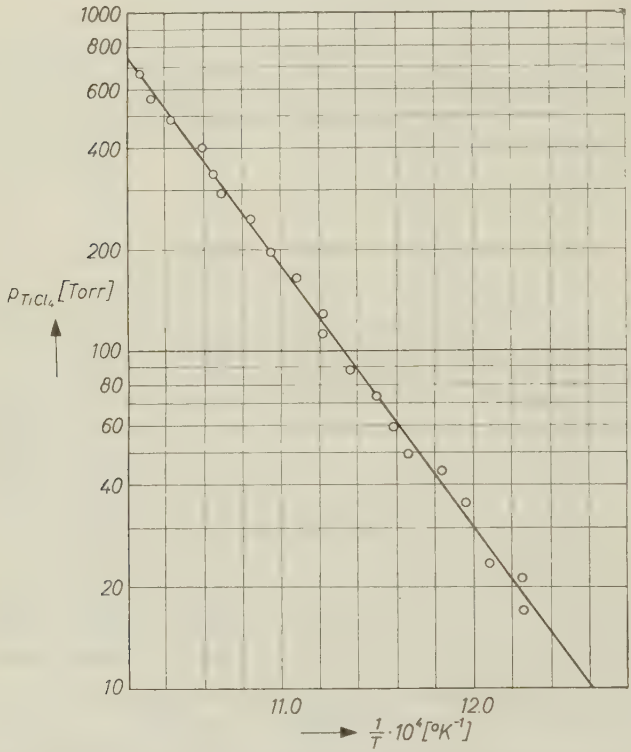


Abb. 3. p_{TiCl_4} [Torr] - $1/T$ – Diagramm für das Gleichgewicht $2\,TiCl_3$ (fest) $\rightleftharpoons TiCl_2$ (fest) + $TiCl_4$ (Gas) (I) (Ordinate logarithmisch geteilt)

Bei unseren Versuchen scheint teilweise der gleiche braune Körper vorzuliegen. Allerdings bildet er sich erst beim Abschrecken auf Zimmertemperatur als instabile Phase durch Abscheidung aus dem Gaszustand und braucht deshalb bei den Gleichgewichtsmessungen nicht berücksichtigt zu werden. Das Abschrecken verhindert eine Umwandlung in das stabile violette Trichlorid.

Um Anhaltspunkte für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zu gewinnen, wurden für die tiefste Meßtemperatur zwei Messungen bei stark verschiedenen Verweilzeiten der Ampullen im

Ofen ausgeführt. Von allen Versuchen sollte sich bei dieser Temperatur das Gleichgewicht am langsamsten einstellen. Da es etwa 3 Minuten dauerte, bis die Ampullen die Ofentemperatur angenommen hatten, wurden sicherheitshalber 20 Minuten als geringste Reaktionszeit gewählt (Versuch 17). Die andere Probe blieb mit 175 Minuten wesentlich länger auf Meßtemperatur (Versuch 16). Die $TiCl_3$-Einwaage war bei beiden Versuchen etwa gleich. Beide Messungen lieferten das innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Ergebnis, nämlich den Gleichgewichtswert. Die Probe mit der längeren Verweilzeit im Ofen und dazu noch mit der etwas höheren Einwaage führte zufälligerweise zu einem geringeren $TiCl_4$-Partialdruck. Es liegen hier deutlich normale Streuungen der Meßergebnisse vor. Ähnliche Beobachtungen macht man bei den Versuchen 14 und 15, jedoch unterscheiden sich in diesem Fall die Verweilzeiten der Ampullen im Ofen nur relativ wenig. Auch hier führte zufälligerweise der Versuch, der die höhere $TiCl_3$-Einwaage hatte und sich am längsten auf Meßtemperatur befand, zum kleineren $TiCl_4$-Partialdruck. Es handelt sich dabei ebenfalls um normale Streuungen um den Gleichgewichtswert. Der Versuch 17 bei etwa 540° C zeigt, daß sich selbst bei der tiefsten Meßtemperatur das Gleichgewicht zumindest schon innerhalb 20 Minuten, vielleicht sogar noch schneller, einstellt. Die Disproportionierung scheint demnach mit beachtlicher Geschwindigkeit zu verlaufen.

Diese Erkenntnis gibt eine mögliche Antwort auf die Frage, warum bei stark überhöhten Einwaagen an $TiCl_3$ unbrauchbare Meßergebnisse erhalten werden. Betrachtet man einmal die Versuche 7, 8 und 9, so sieht man an Hand des p_{TiCl_4}-$1/T$-Diagrammes (Abb. 3), daß die im normalen Versuchsgang durchgeführte Messung 7 gut in unsere Meßreihe paßt. Die $TiCl_3$-Einwaage war vorher geeignet bemessen worden. Anders ist es bei den Versuchen 8 und 9, wo die Ampullen vorsätzlich mit stark überhöhten $TiCl_3$-Einwaagen beschickt wurden. Bei Versuch 8 wurde etwa die doppelte, bei Versuch 9 etwa die fünffache Menge $TiCl_3$ verwendet. Wie man sieht, erhält man auf diese Weise viel zu hohe Ergebnisse. Dieser Fehler macht sich besonders stark bei den tieferen Meßtemperaturen, d. h. bei den geringeren $TiCl_4$-Partialdrucken bemerkbar. Ein Vergleich der Versuche 2 und 25 zeigt, daß bei höherer Temperatur und damit höheren $TiCl_4$-Drucken die durch Anwendung eines großen $TiCl_3$-Überschusses verursachten Fehler prozentual kleiner werden. In diesem Fall besitzt Versuch 25 die überhöhte $TiCl_3$-Einwaage.

Das Anwachsen der Meßwerte für den $TiCl_4$-Gleichgewichtsdruck durch stark überhöhte $TiCl_3$-Einwaagen könnte auf die vermutlich hohe Geschwindigkeit der $TiCl_3$-Disproportionierung zurückgeführt und folgendermaßen erklärt werden: Beim Abschrecken der Quarzampullen durch Eintauchen in kaltes Wasser kühlt zunächst die Wandung des Gefäßes schnell ab, während der Bodenkörper infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Quarzes und des Bodenkörpers selbst (kleine Kristalle) noch kurze Zeit heiß bleibt und langsamer in ein tieferes Temperaturgebiet gelangt. Gleichzeitig mit der Abkühlung der Gefäßwand scheiden sich ein Teil des $TiCl_4$-Dampfes und praktisch der gesamte $TiCl_3$-Dampf aus der Gasphase ab, und im noch teilweise heißen Bodenkörper könnte — da durch die Kondensation der $TiCl_4$ Druck in der Ampulle kleiner geworden ist — weiteres $TiCl_3$ zerfallen. Weil die Disproportionierung wahrscheinlich mit beachtlicher Geschwindigkeit verläuft, spielen sich die Vorgänge bei Vorliegen der erwähnten Verhältnisse sicherlich sehr schnell ab und verfälschen in der angegebenen Weise die Meßergebnisse. Je mehr überschüssiges $TiCl_3$ der Bodenkörper enthält, um so mehr besteht die Möglichkeit einer solchen Nachreaktion. Das ist bei stark überhöhten Einwaagen der Fall.

Den Ablauf der Disproportionierung nach Gleichung (I) kann man sich auf verschiedene Weise vorstellen. Am einfachsten sind zwei Grenzfälle denkbar: Entweder zerfällt das Titantrichlorid ausschließlich in der festen Phase oder es verdampft zuerst und disproportioniert erst dann in der Gasphase. Wahrscheinlich überlagern sich in Wirklichkeit beide Prozesse. Der Gesamtvorgang der Disproportionierung dürfte also sehr verwickelt sein.

Im Zusammenhang damit, ob und bis zu welchem Grade das Titantrichlorid bereits in fester Phase disproportioniert, verdienen die magnetischen Messungen von KLEMM und KROSE[12] besondere Beachtung. Aus ihnen geht hervor, daß im Gitter des festen Titantrichlorids eine mit steigender Temperatur fortschreitende Disproportionierung in Ti^{2+}- und Ti^{4+}-Ionen stattfindet. Bei hohen Temperaturen — oberhalb etwa 700° K — sollen sogar im festen Titantrichlorid praktisch nur Ti^{2+}- und Ti^{4+}-Ionen vorhanden sein.

Nach unseren Messungen berechnet sich bei 700° K für Reaktion (I) ein $TiCl_4$-Gleichgewichts-Partialdruck von nur 0,45 Torr. Demnach

[12] W. KLEMM und E. KROSE, Z. anorg. allg. Chemie **253** (1947) 209.

scheint es sich bei dem von KLEMM und KROSE festgestellten Übergang der Ti^{3+}-Ionen in Ti^{2+}- und Ti^{4+}-Ionen um eine allmähliche Änderung des Zustandes des Gitters zu handeln, ohne daß neue Phasen auftreten. Für diese Vermutung sprechen auch die Beobachtungen von KLEMM und KROSE, wonach mit der Disproportionierung des Ti^{3+}-Ions im Gitter, die auf Grund der Ergebnisse der magnetischen Messungen angenommen werden muß, keine Änderung der Farbe des Titantrichlorids verbunden ist.

Die Disproportionierung des Ti^{3+}-Ions im Gitter könnte sich auch in einem anormalen Verhalten der Molwärme des festen Titantrichlorids bei steigender Temperatur bemerkbar machen. Deshalb wäre eine experimentelle Bestimmung dieser Größe von besonderem Interesse.

Auswertung der Meßergebnisse und Diskussion

Die Logarithmen der $TiCl_4$-Gleichgewichtsdrucke der Reaktion (I) lassen sich innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches als eine lineare Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur $1/T$ darstellen. Die durch die Meßpunkte in Abb. 3 gezeichnete Gerade wurde nach einer Ausgleichsrechnung (Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate) bestimmt und ist gegeben durch die Gleichung:

$$\log p_{TiCl_4}(\text{Torr}) = -\frac{7761}{T} + 10{,}787 \pm 0{,}031\,. \qquad (5)$$

Der mittlere Fehler des Anstiegs beträgt $\pm$ 111, der mittlere Fehler des Ordinatenabschnittes $\pm$ 0,125. Dem mittleren Fehler der Einzelmessung von $\pm$ 0,031 entspricht ein mittlerer prozentischer Fehler von $\pm$ 7%. Aus den Unsicherheiten in den einzelnen Messungen, wie Analyse, Temperatur- und Volumenbestimmung, wurde ein maximaler prozentischer Fehler von $\pm$ 2,0% erwartet. Das Überschreiten des erwarteten maximalen Fehlers läßt sich damit erklären, daß durch unkontrollierbare Vorgänge während des Abschreckens ein nicht abschätzbarer Fehler in die Messung eingeht.

Für den Temperaturbereich von 540 bis 700°C ergibt sich aus dem Anstieg der Geraden eine mittlere Reaktionsenthalpie von $\Delta H^\circ = 35{,}5 \pm 0{,}5$ kcal, aus dem Ordinatenabschnitt eine mittlere Reaktionsentropie von $\Delta S^\circ = 36{,}2 \pm 0{,}6$ Cl.

Zur Berechnung dieser Daten für andere Temperaturen und zur Bestimmung einer Funktion, die den $TiCl_4$-Partialdruck des Gleichgewichtes (I) auch außerhalb unseres Meßbereiches in Abhängigkeit

von der Temperatur wiedergibt, wurde mit unseren Meßwerten eine Σ-Berechnung nach einer von KELLEY[13] angegebenen Methode durchgeführt. Dazu muß man die Molwärmen C_p der einzelnen Reaktionsteilnehmer und deren Temperaturabhängigkeit kennen. Für $TiCl_4$ (Gas) wird eine von KELLEY[14] angegebene C_p-Funktion benutzt. Über die Molwärmen von festem $TiCl_2$ und festem $TiCl_3$ liegen leider bisher keine Angaben vor. Wir haben deshalb die C_p-Funktionen der entsprechenden Vanadiumchloride verwendet, die man den Tabellen von KELLEY[14] entnimmt. Da das Titan im Periodischen System direkt vor dem Vanadium steht, dürften die Molwärmen analoger Verbindungen der beiden Elemente nicht sehr verschieden sein. Die verwendeten C_p-Funktionen lauten:

für $TiCl_4$ (Gas)

$$C_p = 25{,}45 + 0{,}24 \cdot 10^{-3} T - 2{,}36 \cdot 10^5 T^{-2} \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}\right] \tag{6}$$

für $TiCl_3$ (fest)

$$C_p = 22{,}99 + 3{,}92 \cdot 10^{-3} T - 1{,}68 \cdot 10^5 T^{-2} \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}\right] \tag{7}$$

für $TiCl_2$ (fest)

$$C_p = 17{,}25 + 2{,}72 \cdot 10^{-3} T - 0{,}71 \cdot 10^5 T^{-2} \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}\right] \tag{8}$$

Die Änderung der Wärmekapazität bei einem Molumsatz nach Reaktion (I) wird dann angegeben durch

$$\Delta C_p = -3{,}28 - 4{,}88 \cdot 10^{-3} T + 0{,}29 \cdot 10^5 T^{-2} \left[\frac{\text{cal}}{\text{grad}}\right] \tag{9}$$

und damit

$$\begin{aligned} \Sigma &= -R \ln p_{TiCl_4}(\text{atm}) - 3{,}28 \ln T - 2{,}44 \cdot 10^{-3} T + 0{,}145 \cdot 10^5 T^{-2} \\ &= \frac{\Delta H_0}{T} + J \end{aligned} \tag{10}$$

ΔH_0 und J sind Konstanten, die nach einer Ausgleichsrechnung bestimmt wurden.

$$\Delta H_0 = 40387 \pm 511 \text{ cal} \tag{11}$$

$$J = -66{,}090 \pm 0{,}575 \text{ Cl} \tag{12}$$

[13] K. K. KELLEY, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy III. The Free Energies of Vaporization and Vapor Pressures of Inorganic Substances, U. S. Bureau of Mines, Bulletin **383** (1935) 3.

[14] K. K. KELLEY, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy X. High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity, and Entropy Data for Inorganic Compounds, U. S. Bureau of Mines, Bulletin **476** (1949) 195, 201.

Damit lauten die gesuchten Beziehungen:

$$\log p_{TiCl_4}\,(\text{Torr}) = -\frac{8826}{T} - 1{,}651 \log T - 0{,}533 \cdot 10^{-3}\,T + 0{,}032 \cdot 10^5 T^{-2} + 17{,}324 \pm 0{,}031 \tag{13}$$

$$\Delta H^\circ = 40400 - 3{,}28\,T - 2{,}44 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 0{,}29 \cdot 10^5 T^{-1}\ [\text{cal}] \tag{14}$$

$$\Delta S^\circ = 62{,}81 - 3{,}28 \ln T - 4{,}88 \cdot 10^{-3} T - 0{,}145 \cdot 10^5 T^{-2}\ [\text{Cl}]. \tag{15}$$

Ihre Gültigkeit ist auf den Temperaturbereich von 298 bis 1000° K beschränkt. Die Ausdrücke (14) und (15) liefern für 298,16° K die Werte

$$\Delta H^\circ_{298,16} = 39{,}1 \pm 0{,}5\ \text{kcal} \tag{16}$$

$$\Delta S^\circ_{298,16} = 42{,}5 \pm 0{,}6\ \text{Cl} \tag{17}$$

Als Vergleich wurden die entsprechenden Größen nach derselben Methode und mit gleichen C_p-Funktionen aus den Meßwerten von Farber und Darnell[1], Skinner und Ruehrwein[2] und Sanderson und MacWood[3] berechnet. In Tab. 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 3. *Vergleich der Ergebnisse unserer Messungen mit denen anderer Autoren*

	$\Delta H^0_{298.16}$ [kcal]	$\Delta S^0_{298.16}$ [Cl]
Farber und Darnell[1]	35,8 ± 1,2	34,0 ± 2,0
Skinner und Ruehrwein[2]	37,9 ± 0,6	40,9 ± 0,7
Sanderson und MacWood[3]	39,5 ± 0,4	43,3 ± 0,5
Eigene Messungen	39,1 ± 0,5	42,5 ± 0,6

Bei den Messungen von Sanderson und MacWood ist zu beachten, daß die von ihnen angegebenen Drucke Gleichgewichts-Gesamtdrucke darstellen, von denen noch zur Berechnung des $TiCl_4$-Druckes der $TiCl_3$-Sättigungsdampfdruck abzuziehen ist. Die Korrektur ist aber in diesem Temperaturbereich relativ klein.

Skinner und Ruehrwein haben offenbar von ihren gemessenen Gesamtdrucken etwas zu hohe Werte für den $TiCl_3$-Sättigungsdampfdruck abgezogen, wodurch man für die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie des Gleichgewichtes (I) etwas zu kleine Zahlenwerte findet. Man vergleiche hierzu die Messungen des $TiCl_3$-Dampfdruckes von Sanderson und MacWood[4].

Während unsere Werte recht gut mit denen nach SANDERSON und MACWOOD und nach SKINNER und RUEHRWEIN übereinstimmen, weichen sie von denen nach FARBER und DARNELL erheblich ab. Besonders in der Reaktionsentropie ergibt sich eine beträchtliche Diskrepanz. FARBER und DARNELL haben ihre $TiCl_4$-Drucke mit einer Effusionszelle gemessen und viel niedrigere Werte gefunden als wir.

Auch SANDERSON und MACWOOD[3] stellten beim Vergleich ihrer Meßergebnisse nach der KNUDSEN-Methode und einer statischen Versuchsanordnung große Unterschiede fest und konnten sie nur mit einem besonders kleinen Akkommodationskoeffizienten des $TiCl_4$ bei der Effusionszellenmethode erklären[15].

Ähnliche Beobachtungen machten SANDERSON und MACWOOD auch beim Vergleich ihrer $TiCl_3$-Dampfdruck-Messungen (Transpirationsmethode) mit denen von FARBER und DARNELL[1] (KNUDSEN-Methode). Der Akkommodationskoeffizient des Titantrichlorids scheint ebenfalls sehr klein zu sein.

Wir haben unsere Werte für $\Delta H^\circ_{298,16}$ und $\Delta S^\circ_{298,16}$ zu einer Berechnung der Normalenthalpie $H^\circ_{298,16}$ und Normalentropie $S^\circ_{298,16}$ des festen Titandichlorids benutzt. Dazu sind als Hilfsgrößen die entsprechenden Daten für festes Titantrichlorid und gasförmiges Titantetrachlorid erforderlich.

Fast alle bisher bestimmten Bildungswärmen der niederen Titanchloride basieren auf der Bildungswärme des Titantetrachlorids, weshalb eine genaue Kenntnis dieser Größe von großer Bedeutung ist.

Noch vor kurzem leiteten sich alle in der Literatur für die Normalenthalpie $H^\circ_{298,16}$ des $TiCl_4$ angegebenen Werte von der durch THOMSEN[16] bestimmten Hydrolysierungswärme des flüssigen $TiCl_4$ ab. Diese sind aber, wie schon MÜNSTER und RUPPERT[17] gezeigt haben, sehr unsicher.

In neuerer Zeit wurde die Bildungswärme des flüssigen $TiCl_4$ mehrfach kalorimetrisch über die direkte Chlorierung von metallischem Titan bestimmt. SKINNER und RUEHRWEIN[2] fanden für $H^\circ_{298.16}$ ($TiCl_4$ flüssig) -190 ± 3 kcal/mol, GROSS, HAYMAN und LEVI[18]

[15] Man vergleiche auch L. BREWER und J. S. KANE, J. physic. Chem. **59** (1955) 105.

[16] J. THOMSEN, Pogg. Ann. **139** (1870) 193; Thermochemische Untersuchungen, Bd. 1, Leipzig 1882, S. 227.

[17] A. MÜNSTER und W. RUPPERT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 558.

[18] P. GROSS, C. HAYMAN und D. L. LEVI, Trans. Faraday Soc. **51** (1955) 626.

– 190,3 ± 0,3 kcal/mol, JOHNSON, NELSON und PROSEN[19] – 192,1 ± 0,65 kcal/mol und KRIEVE, VANGO und MASON[20] – 190,0 ± 0,4 kcal/mol.

Einen hiermit recht gut übereinstimmenden Wert liefern in Verbindung mit der Verdampfungswärme des Titantetrachlorids bei 25° C Gleichgewichtsmessungen von FARBER und DARNELL[21]. Wir haben ihre Meßergebnisse nach der KELLEYschen Methode ausgewertet und fanden für $H^{\circ}_{298,16}$ ($TiCl_4$ flüssig) – 191,3 ± 0,4 kcal/mol. Hierin sind die Umwandlungswärmen des Rutils berücksichtigt. Aus denselben Messungen erhält man aber mit den gleichen C_p-Werten eine zu große Normalentropie für gasförmiges Titantetrachlorid[22].

Wir verwenden als Mittelwert der Normalenthalpie des flüssigen $TiCl_4$ $H^{\circ}_{298,16} = -190{,}7$ kcal/mol mit einer Unsicherheit von ± 0,8 kcal/mol.

Die Normalentropie des flüssigen $TiCl_4$ wurde von LATIMER[23] mittels C_p-Messungen zu 59,51 Cl/mol bestimmt. Subtrahiert man von den spektroskopisch ermittelten Werten für gasförmiges $TiCl_4$ nach KELLEY[24] bzw. HAWKINS und CARPENTER[25] die Verdampfungsentropie bei 25° C, so erhält man 59,3 bzw. 59,15 Cl/mol und als Mittel der drei Werte 59,3 ± 0,3 Cl/mol. Die Übereinstimmung der drei auf verschiedene Weise ermittelten Werte läßt auf die Richtigkeit der Angaben von LATIMER, KELLEY und HAWKINS und CARPENTER und des verwendeten Zahlenwertes für die Verdampfungsentropie des $TiCl_4$ bei 25° C schließen.

Die Verdampfungsenthalpie des $TiCl_4$ beträgt bei 25° C $\Delta H^{\circ}_{298,16} = 10989 \pm 14$ cal/mol, die Verdampfungsentropie $\Delta S^{\circ}_{298,16} = 24{,}978 \pm 0{,}041$ Cl/mol. Wir berechneten diese Daten aus den von SCHÄFER und

[19] W. H. JOHNSON, R. A. NELSON und E. J. PROSEN, Heat of Formation of Titanium Tetrachloride, Office of Naval Research in National Bureau of Standards Report No. 3663 revised (1955).

[20] W. F. KRIEVE, S. P. VANGO und D. M. MASON, J. chem. Physics **25** (1956) 519.

[21] M. FARBER und A. J. DARNELL, J. chem. Physics **23** (1955) 1460.

[22] Siehe auch A. MÜNSTER, G. RINCK und W. RUPPERT, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 228.

[23] W. M. LATIMER, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 90.

[24] K. K. KELLEY, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XI. Entropies of Inorganic Substances, U. S. Bureau of Mines, Bulletin **477** (1950) 93.

[25] N. J. HAWKINS und D. R. CARPENTER, J. chem. Physics **23** (1955) 1700.

Tabelle 4. *Zusammenstellung thermodynamischer Daten der Titanchloride*

Stoff	$H^\circ_{298,16}$ [kcal/mol]	Literatur	Bestimmungsmethode	$S^\circ_{298,16}$ [Cl/mol]	Literatur	Bestimmungsmethode
$TiCl_4$ (flüssig)	-190 ± 3	2	Kalorimetrie. Chlorierg. v. met. Ti	59,51	23	C_p-Messungen
	$-190{,}3 \pm 0{,}3$	18	„ „	$59{,}3 \pm 1{,}0$	24,26	Spektroskop. u. Verdampfungsentropie
	$-192{,}1 \pm 0{,}65$	19	„ „	59,15	25,26	„ „
	$-190{,}0 \pm 0{,}4$	20	„ „			
	$-191{,}3 \pm 0{,}4$	21, 26	Gleichgewicht $TiO_2 + 4HCl \rightleftharpoons TiCl_4 + 2H_2O$ u. Verdampfungswärme			
	Mittel: $-190{,}7 \pm 0{,}8$			Mittel: $59{,}3 \pm 0{,}3$		
$TiCl_4$ (Gas)	$-180{,}7 \pm 0{,}8$	26	Mittelwert f. fl. $TiCl_4$ u. Verdampfungswärme	$84{,}3 \pm 0{,}3$	26	Mittelw. f. fl. $TiCl_4$ u. Verdampfungsentropie
$TiCl_3$ (fest)	$170{,}3 \pm 0{,}9$	27	Kalorimetrie. Chlorierung v. $TiCl_3$	$34{,}7 \pm 0{,}3$	29	Gleichgew. $TiCl_3 + HCl \rightleftharpoons TiCl_4 + 1/2 H_2$
	$-170{,}8 \pm 0{,}9$	28	Kalorim. der Lösungswärmen v. $TiCl_4$, $TiCl_3$ u. $TiCl_2$	$32{,}4 \pm 1{,}2$	27	Gleichgew. $Hg + TiCl_4 \rightleftharpoons 1/2\, Hg_2Cl_2 + TiCl_3$
	$-170{,}5 \pm 1{,}3$	28	„ „			
	$-169{,}8 \pm 0{,}8$	20	Kalorimetrie. Chlorierung v. $TiCl_3$			
	$-170{,}0 \pm 0{,}8$	2	Kalorim. Lösung v. $TiCl_3$ und met. Titan in HF			
	$-170{,}7 \pm 0{,}8$	29	Gleichgew. $TiCl_3 + HCl \rightleftharpoons TiCl_4 + 1/2 H_2$			
	Mittel: [illegible]			Mittel: [illegible]		

$TiCl_2$ (fest)	$-121{,}0 \pm 1{,}1$	Diese Arbeit	Gleichgew. $2\,TiCl_3 \rightleftharpoons TiCl_4 + TiCl_2$	$26{,}2 \pm 2{,}1$	Diese Arbeit	Gleichgew. $2\,TiCl_3 \rightleftharpoons TiCl_2 + TiCl_4$
	$-122{,}2 \pm 1{,}2$	2	,, ,,		24,6 ± 2,1	2 ,, ,,
	$-120{,}6 \pm 1{,}1$	3	,, ,,		27,0 ± 2,1	3 ,, ,,
	$-121{,}9 \pm 0{,}9$	30	Kalorim. d. Lösungswärmen von $TiCl_4$, $TiCl_3$ u. $TiCl_2$			
	$-122{,}2 \pm 1{,}2$	30	,, ,, ,, ,,			
	$-120{,}8 \pm 1{,}1$	20	Kalorimetrie. Chlorierung v. $TiCl_2$			
	Mittel: $-121{,}5 \pm 1{,}1$			Mittel: $25{,}9 \pm 2{,}1$		

ZEPPERNICK[26] sehr genau gemessenen $TiCl_4$-Sättigungsdampfdrucken nach der Methode von KELLEY und verwendeten für die Molwärme des flüssigen $TiCl_4$ die Funktion

$$C_p = 34{,}53 + 7{,}03 \cdot 10^{-3}\,T \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}\right] \quad (18)$$

Diese ergibt sich aus zwei von LATIMER[23] experimentell gefundenen Werten unter der im betrachteten Temperaturbereich wohl erlaubten Annahme linearer Temperaturabhängigkeit. Für $TiCl_4$ (Gas) wurde Gl. (6) benutzt.

Aus den Verdampfungswerten und den Mittelwerten der Normaldaten für flüssiges $TiCl_4$ erhält man für gasförmiges $TiCl_4$ $H^\circ_{298,16} = -180{,}7 \pm 0{,}8$ kcal/mol und $S^\circ_{298,16} = 84{,}3 \pm 0{,}3$ Cl/mol. Diese Daten für $TiCl_4$ werden im folgenden als Bezugswerte benutzt.

Die Normalenthalpie des festen $TiCl_3$ wurde bisher mehrfach kalorimetrisch relativ zur Normalenthalpie des flüssigen bzw. gasförmigen $TiCl_4$ bestimmt. Unter Verwendung der oben angegebenen Daten ergeben die Messungen von SCHÄFER, BREIL und PFEFFER[27] $-170{,}3 \pm 0{,}9$ kcal/mol, die von CLIFTON und MACWOOD[28] $-170{,}8 \pm 0{,}9$ kcal/mol und $-170{,}5 \pm 1{,}3$ kcal/mol und die von KRIEVE, VANGO und MASON[20] $-169{,}8 \pm 0{,}8$ kcal/mol. Die Untersuchungen von SKINNER und RUEHRWEIN[2] führen zu einem ähnlichen Wert von $H^\circ_{298,16} = -170{,}0 \pm 0{,}8$ kcal/mol, der aber von der

[26] H. SCHÄFER und F. ZEPPERNICK, Z. anorg. allg. Chemie **272** (1953) 274.

[27] H. SCHÄFER, G. BREIL und G. PFEFFER, Z. anorg. allg. Chemie **276** (1954) 325.

[28] D. G. CLIFTON und G. E. MACWOOD, J. physic. Chem. **60** (1956) 309.

Normalenthalpie des $TiCl_4$ unabhängig ist. Eine Auswertung der Gleichgewichtsmessungen von KRIEVE und MASON[29] nach der Methode von KELLEY liefert für festes $TiCl_3$ neben der Normalenthalpie $H^\circ_{298,16} = -170{,}7 \pm 0{,}8$ kcal/mol auch die Normalentropie $S^\circ_{298,16} = 34{,}7 \pm 0{,}3$ Cl/mol. Diese Größe bestimmten wir auch aus Gleichgewichtsmessungen von SCHÄFER, BREIL und PFEFFER[27] zu $S^\circ_{298,16} = 32{,}4 \pm 1{,}2$ Cl/mol. Da der Wert aus den Messungen von KRIEVE und MASON mit einem geringeren Fehler behaftet ist, gaben wir ihm bei der Mittelbildung das doppelte Gewicht.

Die für festes $TiCl_3$ angenommenen Werte sind $H^\circ_{298,16} = -170{,}4 \pm 0{,}9$ kcal/mol und $S^\circ_{298,16} = 34{,}0 \pm 1{,}0$ Cl/mol.

Mit den angegebenen thermodynamischen Daten für gasförmiges $TiCl_4$ und festes $TiCl_3$ erhält man aus der mit unseren Messungen berechneten Reaktionsenthalpie Gl. (16) und Reaktionsentropie Gl. (17) des Gleichgewichtes (I)

$$H^\circ_{298,16}\,(TiCl_2 \text{ fest}) = -121{,}0 \pm 1{,}1 \text{ kcal/mol} \tag{19}$$

$$S^\circ_{298,16}\,(TiCl_2 \text{ fest}) = 26{,}2 \pm 2{,}1 \text{ Cl/mol}\,. \tag{20}$$

Analog wurden die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien aus den Messungen von SKINNER und RUEHRWEIN[2] und von SANDERSON und MACWOOD[3] ausgewertet. Man vergleiche die Werte in Tab. 4.

Die Normalenthalpie des festen $TiCl_2$ wurde von CLIFTON und MACWOOD[30] und von KRIEVE, VANGO und MASON[20] kalorimetrisch relativ zur Normalenthalpie des Titantetrachlorids gemessen. Ihre Ergebnisse sind $-121{,}9 \pm 0{,}9$ kcal/mol und $-122{,}2 \pm 1{,}2$ kcal/mol bzw. $-120{,}8 \pm 1{,}1$ kcal/mol (Bezugswert $H^\circ_{298,16}$ ($TiCl_4$ flüssig) $= -190{,}7 \pm 0{,}8$ kcal/mol). Die Übereinstimmung mit den aus dem Disproportionierungsgleichgewicht berechneten Werten ist gut.

Die Mittelwerte für festes $TiCl_2$ sind $H^\circ_{298,16} = -121{,}5 \pm 1{,}1$ kcal/mol und $S^\circ_{298,16} = 25{,}9 \pm 2{,}1$ Cl/mol.

In Tab. 4 sind die thermodynamischen Daten zusammengestellt. Es ist zu beachten, daß alle angegebenen Bildungswärmen der niederen Titanchloride außer einer von der des Titantetrachlorids abhängen. Sie ändern sich somit mit jeder Neufestlegung des Wertes für $TiCl_4$.

---

[29] W. F. KRIEVE und D. M. MASON, J. chem. Physics **25** (1956) 524.

[30] D. G. CLIFTON und G. E. MACWOOD, J. physic. Chem. **60** (1956) 311.

Effusionszellenmessungen wurden zur Bestimmung thermodynamischer Daten der Titanchloride wegen ihrer erwähnten Unsicherheit nicht berücksichtigt.

Wir danken der Firma Metallgesellschaft A.G., Frankfurt am Main, für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Der Studienstiftung des Deutschen Volkes dankt der eine von uns für ein Stipendium.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main.

Zeitschrift für physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 11, S. 234–250 (1957)

Über Absorptionsspektren komplexer Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns

Von

HERMANN HARTMANN und HANS-JOACHIM SCHMIDT

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 5. 12. 56)

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Absorptionsspektren der Ionen $MoCl_6^{3-}$, $MoBr_6^{3-}$ und $Mo(H_2O)_6^{3+}$, so wie es nach der elektrostatischen Modelltheorie der Komplexe zu erwarten ist, denen der oktaedrischen Komplexionen des dreiwertigen Chroms genau analog sind. Auch die langwellige Interkombinationsbande der Verbindungen des dreiwertigen Chroms tritt bei den untersuchten Molybdänionen auf. Sie ist aber hier, entsprechend dem beginnenden Übergang zur jj-Kopplung, intensiver als bei den Chromverbindungen.

A. Einleitung und Problemstellung

In unseren Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Komplexverbindungen[1] sind bisher nur Verbindungen von Übergangsmetallen der ersten langen Horizontalreihe des periodischen Systems behandelt worden. In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob eine auf dem elektrostatischen Modell basierende quantentheoretische Betrachtung auch die Absorptionsspektren von Komplexverbindungen eines höheren Übergangsmetalls zu verstehen gestattet.

[1] F. E. ILSE und H. HARTMANN, Z. physik. Chem. **179** (1951) 239; H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, ibid. **197** (1951) 116; H. HARTMANN und F. E. ILSE, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 751; H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, ibid. **6a** (1951) 754; H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. angew. Chem. **66** (1954) 768; H. HARTMANN und H. FISCHER-WASELS, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 297; H. HARTMANN und H. H. KRUSE, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 9; H. HARTMANN, ibid., Neue Folge **4** (1955) 376; H. HARTMANN, H. L. SCHLÄFER und K. H. HANSEN, Z. anorg. allg. Chem. **284** (1956) 153; H. HARTMANN, C. FURLANI und A. BÜRGER, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 62; H. HARTMANN und C. FURLANI, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 162; H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75** (1956) 648. Siehe auch H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung, Berlin 1954, S. 111.

Aus der Reihe Zirkon, Niob, Molybdän, Technetium und Ruthenium wurde aus praktischen Gründen hier das Molybdän ausgewählt. Der Grundterm des dreiwertigen Molybdäns ist ein ^4F-Term. Bei oktaedrischen Komplexen dieses Ions sollte man also wie bei denen des dreiwertigen Chroms zwei schwache Banden im sichtbaren Spektralgebiet erwarten.

Präparativ läßt sich das dreiwertige Molybdän nicht annähernd so gut bearbeiten wie etwa das dreiwertige Chrom. Es ist aber immerhin wesentlich besser zugänglich als das dreiwertige Niob oder gar das dreiwertige Zirkonium.

B. Die komplexen Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns

Reduziert man erhitztes $MoCl_5$ im Wasserstoffstrom, so erhält man das in Wasser und Salzsäure und den meisten anderen Lösungsmitteln unlösliche $MoCl_3$. Es hat etwa das Aussehen von rotem Phosphor und ist wegen seiner Unlöslichkeit zu Umsetzungen wenig geeignet. Andererseits läßt sich durch elektrolytische Reduktion einer stark salzsauren Lösung von MoO_3 an einer Hg-Kathode bei hinreichend langer Stromeinwirkung als Endprodukt eine tiefrote Lösung dreiwertigen Molybdäns gewinnen, in der das Molybdän in Form von Chloromolybdationen vorliegen soll. Durch Abdampfen der Salzsäure im Vakuum erhält man eine tiefdunkelrote Substanz, die zuerst von CHILESOTTI[2] beschrieben und als $MoCl_3 \cdot 3H_2O$ erkannt worden ist. Die Substanz ist äußerst hygroskopisch und in Lösung stark hydrolytisch gespalten. Über die Darstellung komplexer dreiwertiger Molybdänverbindungen und über Untersuchungen an solchen komplexen Ionen, deren Konstitution und deren Verhalten, haben im wesentlichen ROSENHEIM[3], WARDLAW[4] und FÖRSTER u. FRICKE[5] berichtet.

1. Komplextyp mit 6 gleichen Ionenliganden

Die einzigen bekannten Vertreter dieses Typs sind die Hexachlorosäure und die Hexabromosäure des Mo^{3+} sowie deren Salze. Die durch elektrolytische Reduktion stark salzsaurer MoO_3-Ansätze erhaltenen

[2] A. CHILESOTTI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **12** (1906) 146, 164.

[3] A. ROSENHEIM, G. ABEL und R. LEWY, Z. anorg. allg. Chem. **197** (1931) 104; A. ROSENHEIM und T. S. LI, Berichte **56** (1923) 2228.

[4] W. R. BUCKNALL, S. R. CARTER und W. WARDLAW, J. Chem. Soc. [London] **1927**, 515; W. WARDLAW und R. L. WORMELL, J. Chem. Soc. [London] **130** (1927) 1087.

[5] F. FÖRSTER und E. FRICKE, Z. angew. Chem. **36** (1923) 458.

Lösungen sind sehr gut auch ohne Luftabschluß über Monate haltbar. Sie sind tiefrot gefärbt, die Lösungen der Hexachlorosäure mehr orangerot, die der Hexabromosäure dunkelrot bis dunkelbraunrot.

Als Kationen zur Salzbildung kommen in Frage: K^+, $(NH_4)^+$, Rb^+, Cs^+ oder organische Ammoniumionen. Die *Rb*- und *Cs*-Salze sind schwer löslich. Schwach salzsaure Lösungen dieser Salze sind unbeständig, der Farbton wird nach wenigen Tagen bräunlich-rot bis mißfarben. Stark salzsaure, jedoch an Molybdän sehr verdünnte Lösungen (etwa 1/100 molar) verändern ihre Farbe bei Luftzutritt innerhalb weniger Tage von rot nach hellgrün. Hierbei tritt Oxydation zu 5-wertigem Molybdän ein.

2. Komplextyp mit 6 gleichen Dipolliganden

FÖRSTER u. FRICKE[5] vertreten und begründen die Ansicht, daß die nach elektrolytischer Reduktion von Mo^{6+} in 2 bis 4 normaler HCl auftretenden tiefgrünen Lösungen die Ionen $Mo(H_2O)_6{}^{3+}$ enthalten. Sie stellen fest, daß sich die grünen Lösungen in Wasser unter H_2-Entwicklung zersetzen. Nach WARDLAW und Mitarbeitern[4] sollen dagegen außer dem von CHILESOTTI[2] angenommenen löslichen $MoCl_3$ alle Lösungen der dreiwertigen Stufe das Radikal MoO enthalten. Das wird durch folgendes Schema erklärt:

$$MoCl_3 \cdot xH_2O \rightarrow MoOCl\,(H_2O)_4 + (x-5)H_2O + 2HCl$$
$$MoOCl\,(H_2O)_4 + H_2O \rightarrow MoO\,(H_2O)_5{}^+ + Cl^-.$$

Es ist auch ein Darstellungsverfahren für das grüne und das braune $MoOCl(H_2O)_4$, die sich lediglich stereochemisch unterscheiden sollen, angegeben. Eine stark salzsaure, an *Mo* sehr konzentrierte MoO_3-Lösung (60 g MoO_3 in 500 cm³ etwa 8 normaler HCl) wird an einer glatten Platinkathode elektrolytisch reduziert. Die erhaltene grüne Lösung wird in Aceton eingegossen, worauf sich das grüne Oxychlorid abscheidet. Ganz ähnlich verläuft die Darstellung des stereoisomeren braunen Oxychlorids. Die Nachprüfung, wie auch noch später zu beschreibende Versuche zur Erzeugung von $Mo(H_2O)_6{}^{3+}$-Ionen stellen allerdings die Auffassung in Frage, daß schon in der salzsauren reduzierten Lösung $MoOCl(H_2O)_4$-Moleküle (Nichtelektrolytkomplex) vorhanden sind, und diese nicht erst *beim Verdünnen* in Aceton entstehen. Bei zahlreichen im Rahmen dieser Arbeit gemachten Versuchen, die das Ziel hatten, von der Seite der grünen Lösungen (Hexaaquoionen) her sukzessive Chlorionen einzubauen, sind oft mehr oder weniger

mißfarbene Lösungen (zwischen braun und grün) aufgetreten, deren 3-Wertigkeit meist durchaus sichergestellt war und die durch geeignete Versuchsbedingungen begünstigt, sehr wohl Oxychloride des 3-wertigen *Mo* enthalten konnten, jedoch zeigte die obige Reduktionslösung nach WARDLAW das Absorptionsspektrum des Hexaaquoions. Es ist außerdem festgestellt worden, daß bei der Elektrolyse verdünnterer MoO_3-Lösungen (etwa 0,05 molar) in 5 normaler *HCl* an glatten *Pt*-Kathoden die Reduktion *nicht* vollständig zur dritten Wertigkeitsstufe führt. Sie ist beendet bei einer mißfarben braunen Lösung, die bei der Nachprüfung sich als nicht vollständig reduziert erwiesen hat. Schon bei Beginn der Reduktion entwickelt sich Wasserstoff. Das Absorptionsspektrum zeigt erwartungsgemäß einen völlig uncharakteristischen Anstieg von Rot nach UV.

An *Hg*- und *Pb*-Kathoden lassen sich MoO_3-Lösungen in 2 bis 12 normaler *HCl* glatt reduzieren. Eine Wasserstoffentwicklung tritt erst gegen Schluß der Reduktion auf. Durch elektrolytische Reduktion schwefelsaurer MoO_3-Lösungen erhält man ebenfalls, aber nicht so leicht wie in salzsaurer Lösung, dreiwertiges Molybdän. Aus diesen grünen Lösungen, in denen Mo^{3+}-Oxysulfate vorliegen sollen, lassen sich diese nicht in Substanz isolieren.

Nach alledem konnte man nun darüber im Zweifel sein, ob man auf irgendeine Weise eindeutig Mo^{3+}-Hexaaquoionen erhalten kann. Bei Verwendung eines *Cd*-Reduktors hat sich aber herausgestellt, daß sowohl in 2 bis 3 normaler *HCl*, in 2 bis 3 normaler *HBr* wie auch in 4 bis 4 normaler H_2SO_4 die *gleichen* Ionen entstehen, da man die Identität der Absorptionsspektren dieser Lösungen als Beweis ansehen kann. Die im Reduktor reduzierten Lösungen sind tiefgrün, ähneln sehr den wäßrigen Lösungen des 3-wertigen Chroms und sind einige Stunden bei Luftabschluß haltbar.

C. Experimenteller Teil

1. Darstellung der Substanzen und der Lösungen mit dreiwertigem Molybdän

Für die absorptionsspektroskopischen Untersuchungen wurden folgende Substanzen dargestellt:

a) $MoCl_3 \cdot 3H_2O$
b) $K_3[MoCl_6]$
c) $(NH_4)_3[MoCl_6]$ $(NH_4)_2[MoCl_5(H_2)]$
d) $K_2[MoBr_5(H_2O)]$ $(NH_4)_2[MoBr_5(H_2O)]$.

Außerdem wurden

e) grüne Lösungen des Mo^{3+}-Hexaaquoions in verdünnter HCl, Hbr und H_2SO_4

untersucht.

Als Ausgangssubstanz diente in den meisten Fällen das von *Merck* gelieferte MoO_3 puriss., in wenigen Fällen Ammonmolybdat (Merck) pro analysi.

Zu a): $MoCl_3 \cdot 3H_2O$

Nach der von ROSENHEIM[3] und CHILESOTTI[2] beschriebenen Methode, die von FÖRSTER und FRICKE[5] überarbeitet worden ist, wurden für jeden Reduktionssatz 20 g MoO_3 unter vielstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad in etwa 300 cm³ 10 normaler HCl gelöst. Die Reduktion erfolgte in einem zylindrischen Gefäß, dessen Boden mit Quecksilber als Kathode bedeckt war. Von oben tauchte eine Tonzelle ein, in der sich 8-normale HCl und eine Graphitelektrode als Anode befand. Bei einer Stromdichte von 0,1 A/cm² an der Kathode wurde mit einer Stromausbeute von etwa 60 bis 65% solange reduziert, bis starke Wasserstoffentwicklung auftrat. Der Elektrolysierapparat war luftdicht abgeschlossen. Ein CO_2-Strom sorgte für Rührung und Ableitung der Gase.

Die so erhaltene tiefrote Lösung wurde auf dem Wasserbad bei etwa 60 °C im Vakuum bis zur Trocknung eingedampft, wobei der Siedekapillare Kohlendioxyd statt Luft zugeführt wurde. Die auf diese Weise gewonnene Substanz ist teilweise hydrolysiertes $MoCl_3 \cdot 3H_2O$ von dunkelrotbraunem Aussehen, löslich in H_2O mit schön roter Farbe. Die Analysen ergaben eine 98 bis 99%ige Übereinstimmung mit der Formel. Hierbei wurden unter Fortlassung der H_2O-Bestimmung das Mo^{3+} oxydimetrisch und das Chlor mit Silbernitrat bestimmt. Eine salzsaure Lösung dieser Substanz ist weniger als deren Ausgangslösung für absorptionsspektroskopische Untersuchungen geeignet. Eine Reinigung durch wiederholtes Umkristallisieren in HCl-Äther führte nicht zu merklich reineren Produkten. Die relativ leichte Zugänglichkeit reiner Hexachlorosalze aus diesen roten Lösungen bietet dagegen einen brauchbaren Weg zur Gewinnung spektroskopisch verwendbarer Lösungen.

Zu b): $K_3[MoCl_6]$

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die unter a) erhaltene reduzierte Lösung auf ein Drittel ihres Anfangsvolumens im Vakuum eingedampft, eine ebenfalls noch heiße gesättigte Lösung von 3/5 der

berechneten Menge KCl in 4normaler HCl hinzugeben, und das Gemisch bei etwa 60 °C im Vakuum bis zur ersten Abscheidung eingedampft. Die Lösung wurde darauf heiß filtriert (Rückstand wurde verworfen) und noch heiß und dann bis zur völligen Abkühlung mit HCl-Gas gesättigt. Das gewonnene Produkt wurde abfiltriert, mit konz. HCl, Alkohol/HCl, Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Dieses mit einer Ausbeute von 60 % (bezogen auf die KCl-Menge) erhaltene feinkristalline, schön hellrote Pulver wurde zur Reinigung in entsprechender Weise umkristallisiert und ergab dann sehr gute Analysenwerte:

	Gefundene Werte	*Theoretische Werte*
Cl:	49,90 %	49,94 %
Mo:	22,50 %	22,52 %

Die hier beschriebene Darstellung des $K_3[MoCl_6]$ weicht etwas von der von Wardlaw angegebenen Methode ab.

Zu c): $(NH_4)_3\,[MoCl_6]$, $(NH_4)_2\,[MoCl_5(H_2O)]$

Die Vorschrift zur Darstellung des Ammoniumsalzes entspricht im Prinzip der des Kaliumsalzes, es wurde lediglich etwa $^3/_5$ der berechneten Menge $(NH_4)Cl$ statt KCl genommen. Es fällt aber auf, daß die Abhängigkeit der Löslichkeit des Ammoniumsalzes von der Temperatur hier nicht so günstig ist wie beim Kaliumsalz. Das Ammoniumsalz fällt schon sehr früh, weit vor der Sättigung der Lösung mit HCl-Gas aus und enthält dementsprechend stets mehr oder weniger Monoaquosalz. Auch beim Umkristallisieren verschiedener Ansätze erhält man durch kleine unbeabsichtigte Änderungen der Bedingungen stets verschiedene Produkte, die sich schon äußerlich durch die Farbe unterscheiden (orangerot bis ziegelrot). Auch die Tatsache, daß Verbindungen $(NH_4)[MoCl_7]\cdot H_2O$ und $(NH_4)_3[MoCl_6]\cdot H_2O$ beschrieben sind, zeigt, wie leicht unter fast gleichen Bedingungen verschiedene Produkte entstehen können.

Die Analysen zeigten, daß das Hexachlorosalz nicht rein erhalten wurde. Es bestand zu 75 % aus $(NH_4)_3[MoCl_6]$ und zu 25 % aus $(NH_4)_2[MoCl_5(H_2O)]$. Die Monoaquoverbindung selbst konnte in reiner Form dargestellt werden.

Zu d): $K_2[MoBr_5(H_2O)]$ $(NH_4)_2[MoBr_5(H_2O)]$

Zur Darstellung dieser Salze wurde eine Lösung von 50 g MoO_3 in 200 cm³ etwa 11 normaler HBr elektrolytisch reduziert. Die Bedingungen sind hier ungünstiger als in salzsaurer Lösung, denn schon bei

dem sehr langsam fortschreitenden Lösungsvorgang des MoO_3 entsteht reichlich Brom. Diese Bromausscheidung wurde zunächst unberücksichtigt gelassen, hatte aber zur Folge, daß nicht sofort an einer *Hg*-Kathode (denn diese wird stromundurchlässig!), sondern erst an einer Platinkathode reduziert werden mußte. Um die elektrolytische Reduktion allerdings vollständig zu Ende zu führen, war es notwendig, gegen Schluß doch wieder mit der *Hg*-Kathode zu arbeiten. Als Anode diente eine *Pt*-Elektrode; im Anodenraum wurde die Ansammlung von Brom durch ständiges Durchblasen von CO_2 verhindert; als Anodenflüssigkeit befand sich 7 bis 8 normale HBr in der Tonzelle. Die vollständig reduzierte Lösung war tiefrotbraun. Diese Darstellungsmethode entspricht ungefähr der von ROSENHEIM[3] und von FÖRSTER und FRICKE[5] angegebenen; es besteht lediglich der Unterschied, daß hier stärkere HBr angewandt wurde.

Bei der Herstellung eines Hexabromosalzes macht sich die Schwierigkeit bemerkbar, daß nicht in beliebig starker HBr gearbeitet werden kann. Die Darstellungsversuche führten nicht zu formelreinen Produkten. Dagegen erhält man mit der Hälfte der berechneten Menge $(NH_4)Br$ (bzw. KBr) (als gesättigte Lösung zum Reduktionsansatz zugegeben) und nachfolgender Konzentrierung glatt die oben angeführten Monoaquosalze.

Analysenergebnisse: (Ammoniumsalz)

	Gefundene Werte	*Theoretische Werte*
NH_3:	6,10%	6,19%
Mo:	17,39%	17,46%
Br:	73,50%	72,70%

Die *Mo*-Bestimmung durfte hier nicht oxydimetrisch vorgenommen werden. Am geeignetsten schien die gravimetrische Bestimmung als Oxychinolat zu sein.

Die analysierte Substanz enthält offensichtlich eine geringe Menge des Hexabromosalzes. Die Farbe ist granatrot, das spezifische Gewicht ist bemerkenswert groß, die Lösungen sind tiefer und dunkler gefärbt als die der Chlorosalze und hydrolysieren wesentlich schneller. Das reine Hexabromosalz des Kaliums soll *hell*rot sein.

Zu e): Grüne Lösungen des Mo^{3+}-Hexaquoions.

Für die absorptionsspektroskopischen Untersuchungen wurden jeweils 1/100 molare MoO_3-Lösungen in 3 bis 4 normaler HCl bzw. HBr oder H_2SO_4 im Cadmium-Reduktor reduziert und sofort gemessen. Es

wurde durch Ausprobieren festgestellt, daß gerade dieser Säuregehalt für die Reduktion an sich, wie auch für die Haltbarkeit, die sich ohnehin nur auf wenige Stunden erstreckt, am günstigsten war.

2. Absorptionsspektroskopische Meßmethoden

Das benutzte Gerät war das UNICAM-Photoelectric-Quarz-Spektrophotometer mit dem Wellenlängenbereich von 1000 bis 200 mμ. Die Halbwertsbreite betrug, abgesehen von dem lang- wie auch dem kurzwelligen Ende des Bereiches, fast gleichmäßig 4 bis 5 mμ. Im allgemeinen wurden die Konzentrationen der zu untersuchenden Lösungen so gewählt, daß man mit *einer* Schichtdicke, nämlich 10 mm auskommt.

Der Inhalt der luftdicht abschließbar gemachten Küvetten betrug etwa 4 cm^3. Die Temperatur der zur Messung gelangten Lösungen lag stets zwischen 20 und 22 °C. Es wurde auch mit Erfolg versucht, Messungen an Kristallpulver vorzunehmen. Hierzu wurde das Kristallpulver in dünner, möglichst gleichmäßiger Schicht zwischen zwei Quarzplatten gequetscht und einer direkten Durchsichtmessung unterzogen.

3. Messungen an Ionenkomplexen des dreiwertigen Molybdäns

Die in Abb. 1 dargestellte Absorptionskurve der Lösung des $K_3[MoCl_6]$ in 3-normaler HCl ist streng reproduzierbar. Daß die drei deutlich auftretenden Absorptionsbanden eindeutig dem Ion $[MoCl_6]^{3-}$ zuzuordnen sind, wird durch die in derselben Abb. 1 angegebene Absorptionskurve des Kristallpulvers bewiesen. Eine vierte Bande bei 300 mμ ist bei ganz frisch hergestellten Lösungen nicht zu beobachten. Nach 15 Stunden (Abb. 2) an Luft tritt sie deutlich hervor; gleichzeitig verflachen die drei Hauptbanden. Die Bande bei 300 mμ ist also wohl einem Oxydationsprodukt zuzuschreiben.

Mit zunehmendem Alter der Lösungen tritt auch in dem Minimum zwischen den beiden längstwelligen Banden bei 635 mμ eine neue Bande hervor, die mit dem Unicam-Spektrophotometer nicht zu entdecken ist und die wir in Abb. 3 nach Spektrographenaufnahmen (Steinheil-Dreiprismenspektrograph) wiedergegeben haben.

Das Spektrum der Ammoniumverbindung $(NH_4)_3[MoCl_6]$, deren Analyse die Gegenwart eines Anteiles der Monoaquoverbindung ergeben hatte, ist in der Abb. 4 wiedergegeben. Deutlich sieht man hier, daß beim Übergang zur verdünnteren, 1/100 molaren Lösung die

Abb. 1. $K_3[MoCl_6]$ in 3n HCl nach 15h

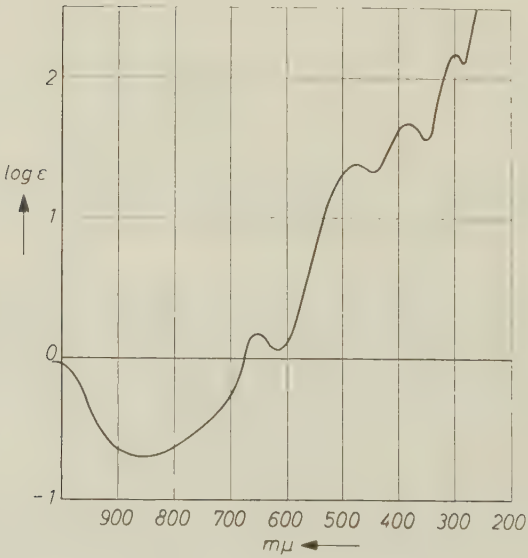


Abb. 2. $K_3[MoCl_6]$ in 3n HCl nach 15h

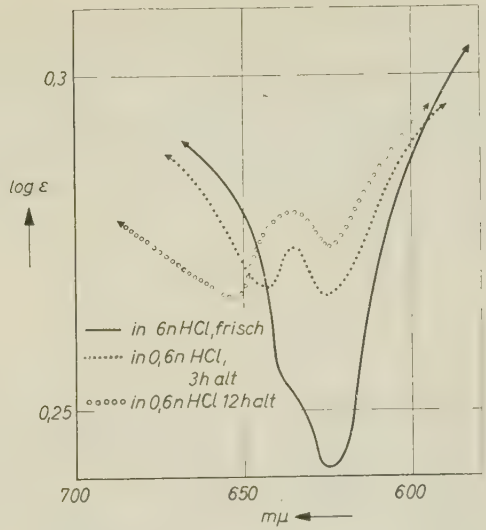


Abb. 3. Teildarstellung. Spektrographen-Aufnahme. $[MoCl_6]^{3-}$

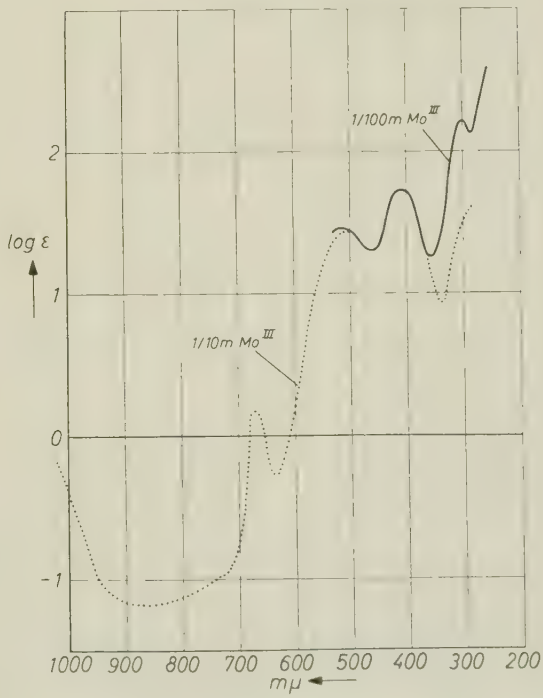


Abb. 4. $(NH_4)_3[MoCl_6]$ $(NH_4)_2$ $[MoCl_5H_2O]$ in 3n HCl

Intensität der Oxydationsbande stark ansteigt. Gerade die verdünnten Lösungen werden, auch wenn sie stark salzsauer sind, durch den Luftsauerstoff relativ leicht oxydiert und nehmen nach Tagen die hellgrüne Färbung der 5-wertigen Molybdänverbindungen an. Das Absorptionsspektrum einer solchen vollständig oxydierten Lösung gleicht völlig dem in der Abb. 5 wiedergegebenen Spektrum einer mit Perchlorsäure oxydierten $[MoCl_6]^{3-}$-Lösung.

4. Messungen an Dipolkomplexen des dreiwertigen Molybdäns

Die Annahme, daß in den grünen reduzierten Lösungen, wie sie durch Reduktion im Cadmium-Reduktor entstehen, Hexaquoionen des dreiwertigen Molybdäns vorliegen, soll dadurch erhärtet werden, daß die Aufnahmen der Absorptionsspektren der in Gegenwart von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure reduzierten Lösungen miteinander verglichen werden. Die Abb. 7, 8 und 9 beweisen die praktische Identität aller drei Absorptionsspektren. Allerdings beobachtet man bei den Spektren der 4-normalen halogenwasserstoffsauren Lösungen bei 575 mμ eine (auffallend schlecht reproduzierbare) Ausbuchtung, die im Spektrum der schwefelsauren Lösung nicht auftritt. Die Ausbuchtung verschwindet, wenn man zu 2-normalen Lösungen übergeht, deutet also auf Halogenioneneinlagerung in der Ligandensphäre hin. Nach WARDLAW sollten in den verglichenen Lösungen Verbindungen der Form $Mo_2O(SO_4)_2$, $MoOCl(H_2O)_4$ oder $MoOBr(H_2O)_4$ vorliegen. In einem solchen Falle wäre eine Übereinstimmung der Absorptionsspektren aber ausgeschlossen. Es ist also überaus wahrscheinlich, daß in den untersuchten Lösungen in Übereinstimmung mit der Auffassung von FÖRSTER und FRICKE tatsächlich Hexaaquoionen vorliegen. Das flache Maximum bei 850 mμ verdankt seine Entstehung wahrscheinlich einem anderen Ionentyp des *drei*wertigen Molybdäns. Es wurde nämlich festgestellt, daß eine frische grüne Lösung, wenn sie in 5-normaler Salzsäure 24 Stunden stehen gelassen und dann erneut reduziert wurde, im Absorptionsspektrum diese langwellige flache Bande stärker zeigt als vorher, während die anderen charakteristischen Banden erheblich weniger hervortreten (Abb. 10). Die Möglichkeit, daß vielleicht in *diesen* Lösungen teilweise Oxo-Verbindungen vorliegen, besteht durchaus. Diese Vermutung läßt sich noch auf eine weitere Tatsache stützen: Oben wurde beschrieben, daß unter bestimmten

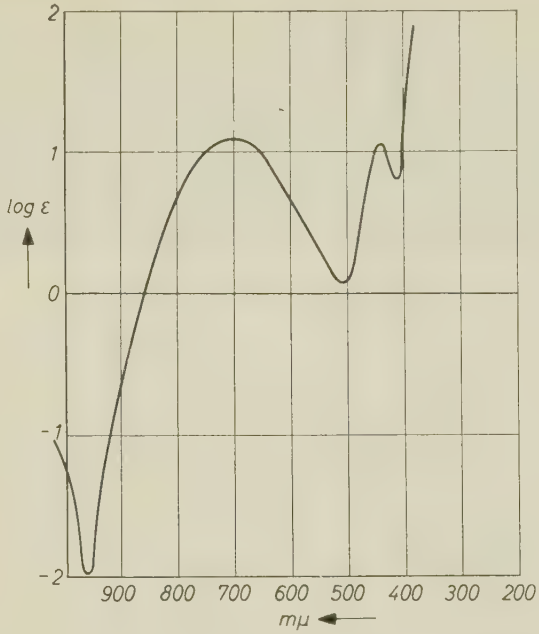


Abb. 5. $[MoCl_6]^{3-} + HClO_4$ [50 % g] (grün)

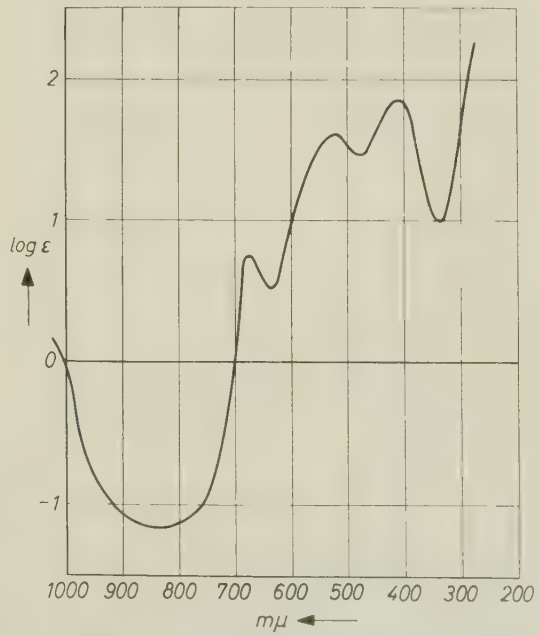


Abb. 6. $(NH_4)_2$ $[MoBr_5\ (H_2O)]$ in 2n HBr

Bedingungen aus elektrolytisch (an *Pt*-Kathoden) reduzierten Lösungen von WARDLAW Oxychloride des dreiwertigen Molybdäns in Substanz dargestellt wurden. Es wurde auch schon erwähnt, daß die von WARDLAW benutzte Ausgangslösung nach unseren Untersuchungen das Absorptionsspektrum des Hexaaquoions zeigt. In der Abb. 11 ist die Kurve der Abb. 7 erneut, aber jetzt mit gleichzeitiger Auftragung des Absorptionsspektrums jener Ausgangslösung wiedergegeben. Die

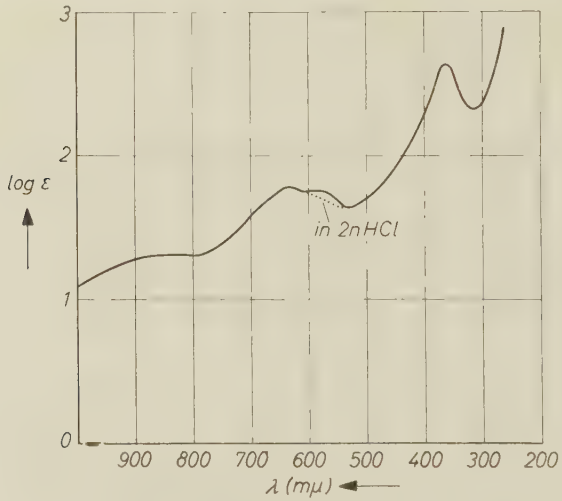


Abb. 7. $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ in 4n HCl (grün)

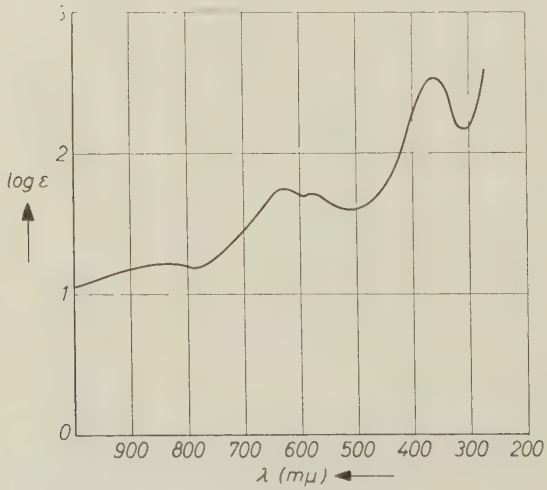


Abb. 8. $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ in 4n HBr (grün)

charakteristischen Merkmale sind die gleichen, aber im langwelligen Teil bei etwa 875 mμ besteht auch eine Ähnlichkeit mit der Kurve der Abb. 10, also dem Spektrum jener Lösung, bei der eine Beteiligung von Oxyverbindungen als möglich erachtet wurde. Daß man aus der von WARDLAW benutzten Ausgangslösung durch Verdünnen mit Aceton *Mo*-Oxychloride in Substanz erhalten soll, erscheint nun auch nicht mehr merkwürdig.

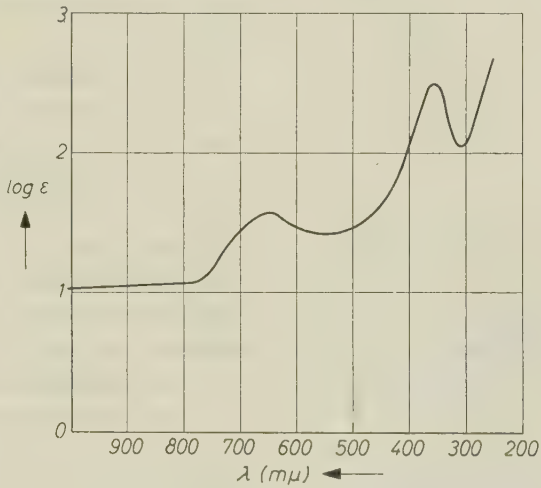


Abb. 9. $[Mo(H_2O)_6]^{+3}$ in 4n H_2SO_4 (grün)

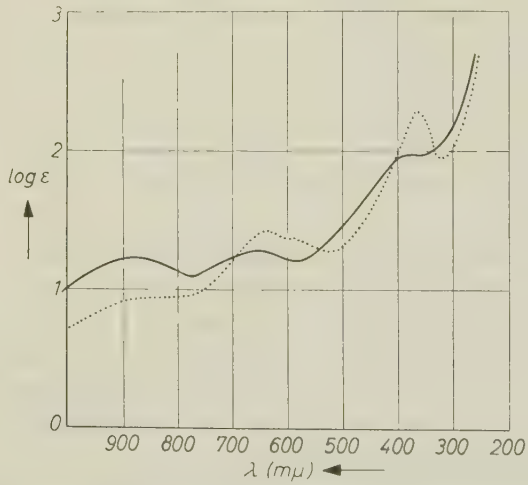


Abb. 10. $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ in 5n *HCl*, nach 24h und erneuter Reduktion; gestrichelte Kurve: eine in 3n *HCl frisch* reduzierte Lösung zum Vergleich

D. Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse
Theoretische Erörterungen

Von den insgesamt gezeigten Absorptionsspektren von Lösungen mit 3-wertigem Molybdän wollen wir nun die beiden Grundtypen theoretisch diskutieren.

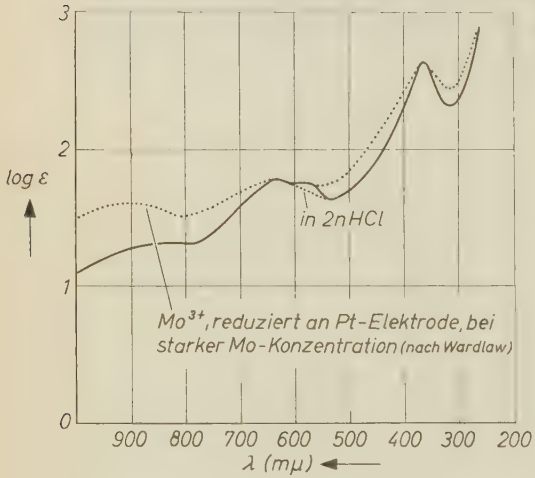


Abb. 11. $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ in 4n HCl (grün)

In den Abb. 12 und 13 sind die Spektren der beiden Grundtypen im Wellenzahl-Maßstab dargestellt.

Der aus der d^3-Konfiguration hervorgehende Grundzustand des Mo^{3+} ist ein ^4F-Zustand. Er sollte in einem Felde oktaedrischer Symmetrie in 3 Terme aufspalten. Die Lage der Terme kann in Näherung durch eine Störungsrechnung bestimmt werden.

Die unter Vernachlässigung von Polarisationseffekten aus

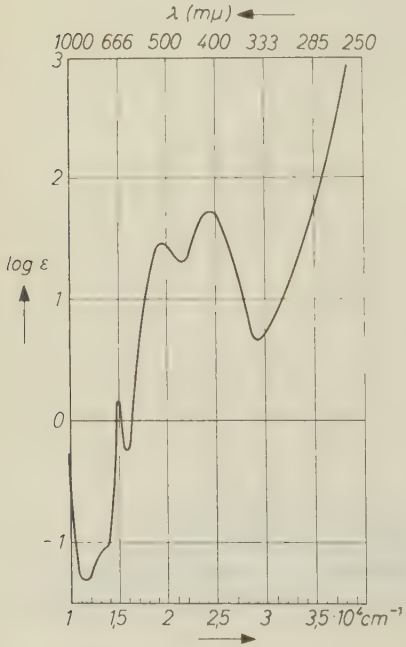


Abb. 12. $K_3[MoCl_6]$ in 3r HCl

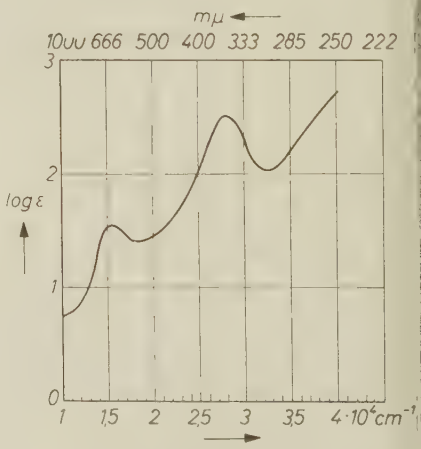


Abb. 13. $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ in 4n H_2SO_4 (grün)

bekannten Radien und unter Zugrundelegung SLATERscher Einelektronenfunktionen errechneten Termdifferenzen für die beiden Hauptbanden der Mo^{3+}-Komplexe, die offensichtlich den Hauptbanden der Cr^{3+}-Komplexe entsprechen, finden sich zusammen mit den experimentellen Werten in der Tab. 1.

Tabelle 1

Termdifferenzen	berechnet	experimentell
$[MoCl_6]^{3-}$		
langwellige Bande	$0{,}8 \cdot 10^4$	$1{,}9 \cdot 10^4$
kurzwellige Bande	$1{,}4 \cdot 10^4$	$2{,}4 \cdot 10^4$
$[Mo(H_2O)_6]^{3+}$		
langwellige Bande	$1{,}0 \cdot 10^4$	$1{,}6 \cdot 10^4$
kurzwellige Bande	$1{,}9 \cdot 10^4$	$2{,}8 \cdot 10^4$

Die Größenordnung der Aufspaltung des ^4F-Terms wird richtig wiedergegeben. Da die berechneten Werte zu niedrig sind, würde die im Rahmen des elektrostatischen Modells nächste Näherung, nämlich die Berücksichtigung der Ligandenpolarisation, eine quantitative Verbesserung ergeben.

Die schwache langwellige Bande, die bei $[MoCl_6]^{3-}$ bei 675 mμ liegt, entspricht der bei den analogen Cr^{3+}-Verbindungen beobachteten und dort sehr schwachen Interkombinationsbande des Quartettgrundzustandes mit einem tiefliegenden Dublett-Term bzw. einer Gruppe von solchen. Diese Zuordnung wird wesentlich dadurch gestützt, daß die Interkombinationsbande bei den Molybdänverbindungen deutlich intensiver ist als bei den Chromverbindungen, wenn sie auch in ihrer Intensität an die kürzerwelligen Hauptbanden immer noch nicht heranreicht. Eine solche Verstärkung ist aber gerade zu erwarten, wenn man von Cr^{3+}, das noch sehr nahe am Grenzfall der reinen RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung liegt, zum Mo^{3+} übergeht, bei dem die stärkere Multiplett-Aufspaltung der Terme des freien Ions deutlich darauf hinweist, daß bei ihm in der Reihe Cr^{3+}, Mo^{3+}, W^{3+} schon der Übergang zur jj-Kopplung beginnt und die Interkombinationsverbote damit abgeschwächt werden müssen.

Der am Entstehen der Interkombinationsbande beteiligte tiefliegende Dublett-Term kann, wodurch wir uns durch Berechnung der Termaufspaltung des ^2G-Terms überzeugt haben, nicht etwa als ein Aufspaltungsprodukt dieses Terms allein verstanden werden. Das liegt

daran, daß eine ganze Gruppe von Dublett-Termen des freien Mo^{3+}-Ions, nämlich ^2P, ^2G, ^2D und ^2H wahrscheinlich wie die der analogen Terme des Cr^{3+}-Ions eng beieinander liegt, so daß die Wechselwirkungen von Komplextermen gleicher Rasse, die zunächst verschiedenen Ursprungstermen entstammen, nicht vernachlässigt werden können. Es ist plausibel, daß das Termsystem des Mo^{3+}-Ions im oktaedrischen Feld qualitativ dem des Cr^{3+}-Ions in derselben Situation entspricht, das von VAN VLECK[6] unter Einschluß aller Konfigurationswechselwirkungen berechnet worden ist. Nach VAN VLECK (Abb. 14) liegen zwischen dem $^4A_{2g}$-Grundterm und dem nächsten Quartett-Term ($^4T_{2g}$) zwei nahe benachbarte Dublett-Terme, und zwar ^2E_g und $^2T_{1g}$. Diese Terme dürften, wie bei den Cr^{3+}-Verbindungen auch bei $[MoCl_6^-]^{3-}$, für das Auftreten der Interkombinationsbande verantwortlich sein.

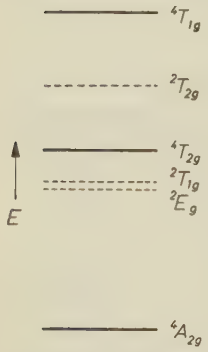


Abb. 14. Termsystem des Cr^{3+}-Ions im oktaedrischen Feld nach VAN VLECK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit durch Bereitstellung von Apparaten.

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

---

[6] R. FINKELSTEIN und J. H. VAN VLECK, J. chem. Physics 8 (1940) 790.

eitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 251—266 (1957)

Die Strukturviskosität thixotroper Suspensionen, insbesondere Bentonitsuspensionen

Von

S. PETER und I. STOLLE

Herrn Prof. Dr. H. BRAUNE zum 70. Geburtstage gewidmet.

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9. 12. 56)

Zusammenfassung

Mit einem Rotationsviskosimeter des COUETTE-Typs von hoher Meßgenauig-it wurden die Fließkurven von Bentonitsuspensionen verschiedener Konzen-ation bei 20° C gemessen, wobei die besondere Konstruktion des Meßinstrumen-s es erlaubte, die physikalischen Grundgrößen des Fließvorganges, Schub-annung und Schergeschwindigkeit, direkt zu bestimmen.

Die an Suspensionen höherer Kozentration erhaltener Fließkurven zeigen n Schubspannungsminimum, das sich mit wachsender Konzentration nach heren Schergeschwindigkeiten verschiebt. Das Ergebnis kann durch die An-hme eines Aggregationsgleichgewichtes, das sich jeweils mit der angewendeten hergeschwindigkeit verändert, gedeutet werden.

Drei verschiedene Typen von Fließkurven thixotroper Suspensionen können ftreten, je nachdem ob die Gelfestigkeit größer als die BINGHAM-Fließgrenze, eich der BINGHAM-Fließgrenze oder kleiner als die BINGHAM-Fließgrenze ist. m ersten Typ gehören die untersuchten Betonitsuspensionen; zum zweiten p der sogenannte idealplastische Körper; zum dritten Typ die üblicherweise s plastische Körper bezeichneten Systeme.

Viele Suspensionen von Kolloiden besitzen die Fähigkeit, im Zu-and der Ruhe sich zu einem Gel zu verfestigen, das durch Rühren, chütteln oder andere mechanische Einwirkung wieder zu einem Sol rflüssigt werden kann. Nach einem Vorschlag VON PÉTERFI[1] wird eser beliebig oft wiederholbare isotherme Prozeß der Sol-Gel-Um-andlung bekanntlich als Thixotropie bezeichnet. Die thixotrope Gel-ldung kommt dadurch zustande, daß sich infolge der zwischen den spendierten Teilchen wirksamen Haftkräfte einem Kartenhaus

[1] VON PÉTERFI, Arch. f. Entwicklungsmechan. d. Organismen, 112 (1927) 660.

ähnliche Gerüststrukturen in der Suspension ausbilden, wie aus de Beobachtung[2], daß die Leitfähigkeit thixotroper Graphitsuspensione mit der Verfestigung der Suspension korrespondierend zunimmt gefolgert werden muß.

Solche thixotropen Suspensionen zeigen Nicht-Newtonsches Fließ verhalten; der durch die Newtonsche Beziehung definierte Fließwide stand nimmt mit steigender Schergeschwindigkeit ab. Diese häufig a „Strukturviskosität" bezeichnete Fließverflüssigung wird ebenfal durch die zwischen den suspendierten Teilchen wirksamen Anziehung bzw. Haftkräfte verursacht. Der Effekt steht mit der Zerstörung de infolge der Haftkräfte gebildeten Aggregate durch die Strömung i unmittelbarem Zusammenhang. In einer stationären Strömung wir sich ein für das betreffende Geschwindigkeitsgefälle charakteristische Aggregationsgleichgewicht einstellen, worauf bereits Goodeve[3] hi gewiesen hat.

Unter der Annahme, daß das Aggregationsgleichgewicht durch ei thermische Aufbau- und Abbaureaktion sowie einen mechanische Aufbau- und Abbauprozeß bestimmt ist, wird mit Hilfe eines einfache kinetischen Ansatzes für die Viskosität η einer thixotropen Suspensio folgende Beziehung erhalten[4]:

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + k_1 \frac{F}{\eta_0 q} \frac{(k_4 + k_2 q)}{k_3 + k_1 q} C^2 \right\} \qquad ($$

mit η_0 = Viskosität der Suspension bei Abwesenheit von Anziehung kräften zwischen den suspendierten Teilchen.
F = Arbeit zur Trennung zweier aneinander haftender Teilche
q = Geschwindigkeitsgefälle.
k_1 = Konstante für den mechanischen Abbauprozeß.
k_3 = Konstante für den thermischen Abbauprozeß.
k_2 = Konstante für den mechanischen Aggregationsprozeß.
k_4 = Konstante für den thermischen Aggregationsprozeß.
C = Konzentration der suspendierten Teilchen.

Für hohe Schergeschwindigkeiten erhält man daraus die Gleichung

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + \frac{F k_2 C^2}{\eta_0 q} \right\} \qquad ($$

[2] S. Peter, Kolloid-Z. **113** (1949) 29; vgl. auch U. Hofmann, Kolloid- **125** (1952) 86.

[3] C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 342.

[4] S. Peter, Kolloid-Z. **114** (1949) 44.

Dieser Wert für die Viskosität in die NEWTONsche Gleichung — $\tau = \eta q$, mit τ = Schubspannung — eingesetzt, ergibt die als BINGHAMsche Gleichung bekannte Beziehung

$$\tau = \eta_0 \cdot q + a \tag{3}$$

mit $a = F k_2 C^2$ als BINGHAM-Fließgrenze.

Bei hohen Schergeschwindigkeiten zeigt die Fließkurve thixotroper Suspensionen den von Gl. (3) beschriebenen Verlauf. Die geforderte quadratische Abhängigkeit der BINGHAM-Fließgrenze stimmt mit den von ARNOLD und GOODEVE[5] an Suspensionen von Ruß in Mineralöl erhaltenen Ergebnissen überein.

Einsetzen des Ausdrucks aus Gl. (1) in die NEWTONsche Beziehung ergibt:

$$\tau = \eta_0 \left(1 + k_1 \frac{F}{\eta_0 q} \frac{k_4 + k_2 q}{k_3 + k_1 q} C^2\right) q \,. \tag{4}$$

Durch Differentiation von τ nach q wird die Gleichung

$$\frac{d\tau}{dq} = \eta_0 + \frac{k_1 F C^2}{(k_3 + k_1 q)^2} \{k_2 k_3 - k_1 k_4\} \tag{5}$$

erhalten. Aus obigem Ausdruck geht unmittelbar hervor, daß die Fließkurve ein Minimum durchlaufen muß, wenn $k_1 k_4 > k_2 k_3$ ist. Das Minimum der Schubspannung liegt bei einer Schergeschwindigkeit, die durch folgende Beziehung gegeben ist

$$q_{min} = \frac{c}{k_1} \sqrt{\frac{k_1 F}{\eta_0} (k_1 k_4 - k_2 k_3)} - \frac{k_3}{k_1}$$

$$= c \sqrt{\frac{F}{\eta_0} \left(k_4 - k_2 \frac{k_3}{k_1}\right)} - \frac{k_3}{k_1} \,.$$

Das Produkt aus den Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Aggregationsprozesses und des mechanischen Abbauvorganges wird dann größer zu erwarten sein als das Produkt aus den Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Abbauprozesses und des mechanischen Aggregationsvorganges, wenn einerseits im Ruhezustand eine große Gelfestigkeit der thixotropen Suspension vorliegt und andererseits bei höheren Schergeschwindigkeiten ein völliger Abbau des Gelgerüstes, d. h. eine Viskositätsverminderung bis praktisch zur Viskosität des Suspensionsmittels, erreicht wird.

[5] J. E. ARNOLD und C. F. GOODEVE, J. physic. Chem. 44 (1940) 652.

Fließkurven, die ein Schubspannungsminimum durchlaufen, wur den bereits in Suspensionen, die als suspendierte Substanz Bentoni enthalten, beobachtet[6]. Es schien deswegen von Interesse, das Fließ verhalten von Bentonitsuspensionen bei verschiedenen Konzentra tionen näher zu studieren.

Apparatur

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Rotationsviskos meters nach dem Couette-Prinzip ausgeführt, das für die Unter suchung des Fließverhaltens Nicht-Newtonscher Systeme eigens kon struiert wurde. Die beiden Meßflächen des Gerätes sind als Hohl zylinder ausgebildet und gemeinsam an einer rohrförmigen Halterun unabhängig voneinander gelagert, so daß sie in ein die Versuchssubstan enthaltendes Gefäß nach Belieben eingetaucht werden können (Abb. 1 Es ist so möglich, die an den Zylinderrändern auftretenden Störeffekt durch Differenzmessungen bei verschiedener Eintauchtiefe der Meß flächen zu eliminieren.

Die Rotationsgeschwindigkeit des äußeren Zylinders wird jeweil mit Hilfe einer elektronischen Steuerung konstant gehalten. Di Steuerung des Antriebsmotors erfolgt dabei durch Frequenzvergleic des von einem auf die Motorachse aufgesteckten Tachometerdynam erzeugten Wechselstromes mit Hilfe einer Frequenzmeßbrücke. De Motor kann so auf drei verschiedene Drehzahlen, die sich wie 1 : 3 ver halten, mit einer Genauigkeit von 0,2 % reproduzierbar einregulier werden.

Der innere Zylinder der Meßvorrichtung wird von einer Achs gehalten, die mit Hilfe von zwei Ringlagern aus Widia-Metall im In neren des Halterungsrohres geführt und an einem Draht aus Kupfer Beryllium-Bronze (1,7 % Be) aufgehängt ist. Der Torsionsdraht wurd unten an der als Hohlwelle ausgebildeten Achse des inneren Zylinder befestigt, während am oberen Ende der Achse eine Kreisscheibe au Glas mit einer Teilung befestigt ist, so daß die Verdrillung des Torsions drahtes, durch die das übertragene Moment bestimmt wird, mit Hilf einer Leuchtbildoptik abgelesen werden kann.

---

[6] S. Peter und W. Sliwka, Chem.-Ing.-Techn. 28 (1956) 49; vgl. auc K. H. Grodde, Erdöl u. Kohle 6 (1953) 457; die von Grodde an einem Bohr schlamm gemessene Fließkurve wird vermutlich durch seinen Bentonitgeha bestimmt sein.

Am oberen Ende der Achse des inneren Zylinders unterhalb der Kreisskala war zur Erweiterung des Meßbereiches eine Scheibe angebracht, um die eine Schnur gewickelt wird, deren Enden an gegenüberliegenden Stellen von der Scheibe abgehen und über je eine Um-

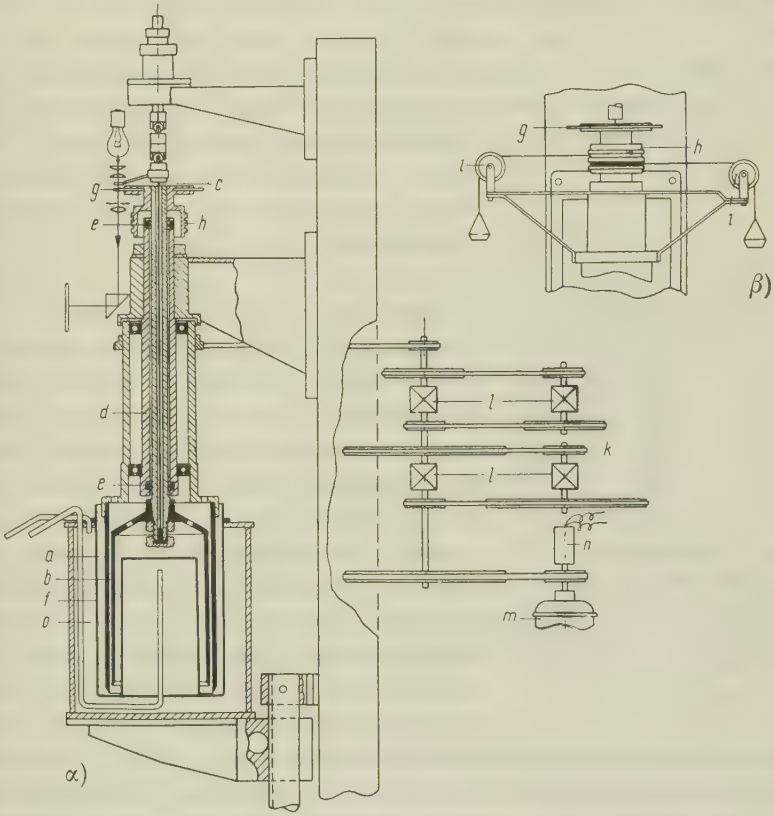


Abb. 1. Schematische Darstellung des Rotationsviskosimeters α) Seitenansicht im Schnitt; β) Teil-Frontansicht; *a* äußerer Zylinder, *b* innerer Zylinder, *c* Torsionsdraht, *d* Halterungsrohr, *e* Widia-Ringlager, *f* Gefäß für Versuchsflüssigkeit, *g* Kreisscheibe mit Teilung, *h* Schnurscheibe, *i* Umlenkrollen mit Spitzenlagern, *k* Getriebe, *l* Magnetkupplungen, *m* Motor, *n* Frequenzgenerator, *o* Temperiergefäß

lenkrolle laufen. Die sorgfältig austarierten Umlenkrollen sind in Spitzenlagern reibungsarm gelagert. An den Enden der Schnur werden jeweils zwei gleiche Gewichte befestigt, so daß ein zusätzliches Moment entsteht und der Meßbereich ohne Auswechselung des Torsionsdrahtes in einfacher Weise nach oben erweitert werden kann.

Das in einem Temperierbehälter befindliche Probegefäß steht auf einer in der Höhe beliebig verstellbaren Platte. Das als Probegefäß dienende Becherglas besitzt einen Boden, der nach innen in Form eines kleineren umgestülpten Becherglases hochgewölbt ist, wobei die Meßflüssigkeit in den Raum zwischen den Zylindern eingefüllt wird. Diese Maßnahme vermindert einerseits das Volumen der benötigten Meßflüssigkeit und erlaubt andererseits eine bessere Temperierung; weil auch der innere hochgewölbte Teil des Probegefäßes von der Thermostatenflüssigkeit durchspült wird. Über nähere Einzelheiten insbesondere über die Meßgenauigkeit des verwendeten Rotationsviskosimeters wurde an anderer Stelle berichtet[7].

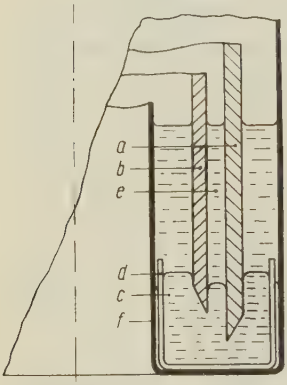


Abb. 2. Meßspalt mit Quecksilberabschluß; *a* äußerer Zylinder, *b* innerer Zylinder, *c* Quecksilber, *d* Kapillare, *e* Meßflüssigkeit, *f* Gefäß für Versuchsflüssigkeit

Zur Messung des Fließverhaltens der thixotropen Bentonitsuspensionen wurde in dieser Arbeit der untere Teil des Probegefäßes mit Quecksilber gefüllt (Abb. 2). Die Bentonitsuspension befand sich so nur in dem Meßspalt zwischen den beiden Meßflächen, wo sie der Scherung gleichmäßig ausgesetzt war, während der Raum zwischen äußerem Zylinder und Probegefäß sowie zwischen innerem Zylinder und Probegefäß mit Wasser angefüllt wurde, um einen guten Wärmeaustausch zu ermöglichen. So wurde verhindert, daß zwischen dem in Ruhe befindlichen inneren Zylinder und dem Gefäßboden die thixotrope Suspension sich versteifen und die Momentmessung fälschen konnte.

Für die Messungen der Fließeigenschaften von Bentonitsuspensionen wurden Meßzylinder aus Geräteglas 20 der Firma Schott u. Gen. Mainz, von folgenden Abmessungen verwendet:

Radius der äußeren zylindrischen Meßfläche:	41,43 mm
Radius der inneren zylindrischen Meßfläche:	39,50 mm
Breite des Meßspaltes:	1,93 mm
Höhe des Meßspaltes:	150 mm

Die Unrundheit der zylindrischen Meßflächen betrug etwa 0,01 mm. Das Schubspannungsfeld im Meßspalt zeigt dabei Abweichungen vom

[7] loc. cit. 6.

Mittelwert von etwa 5%, wie sich durch folgende Betrachtung übersehen läßt. Ein Drehmoment M erzeugt auf einen Zylindermantel der Höhe h und des Radius r bekanntlich die Schubspannung τ, die durch die Beziehung

$$\tau = \frac{M}{2\pi r^2 h}$$

gegeben ist. Demnach verhalten sich die Schubspannung an der inneren zylindrischen Meßfläche und diejenige an der äußeren zylindrischen Meßfläche zueinander wie die reziproken Quadrate der Radien. Es gilt die Beziehung

$$\frac{\tau_i}{\tau_a} = \frac{r_a^2}{r_i^2}$$

(r_i = Radius des inneren Zylinders; r_a = Radius des äußeren Zylinders; τ_i = Schubspannung am inneren Zylinder; τ_a = Schubspannung am äußeren Zylinder). Der Quotient r_a^2/r_i^2 hatte im vorliegenden Fall den Wert 1,101. Das Schubspannungsfeld ist unter solchen Bedingungen noch so weit homogen, daß Pfropfenfluß bei der Messung von thixotropen Systemen vermieden wird.

Die Wahl des Materials für die Meßzylinder fiel deswegen auf Glas, weil thixotrope Systeme aus Bentonit bereits durch Schwermetallionen, die von den Gefäßwänden während der Messung in Lösung gehen, Änderungen des Flockungsgrades, der wiederum eine empfindliche Änderung der Viskosität bedingt, bewirken. In Berührung mit Glas sowie Edelmetallen hingegen verändert sich die Viskosität von Bentonitsuspensionen nicht merklich.

Die mit dem Viskosimeter erreichte Meßgenauigkeit beträgt 0,5% bezogen auf die Einzelmessung. Bei den Messungen an den thixotropen Bentonitsuspensionen dieser Arbeit konnte die Meßgenauigkeit des Viskosimeters nicht voll ausgenutzt werden, da Fehler, die durch Ungenauigkeit der Höhenbestimmung und die Bildung eines Randes an der Grenzfläche Suspension—Luft sowie Ungleichmäßigkeiten in der Konzentration hervorgerufen wurden, etwa den Wert von 1 bis 2% ausmachten.

Substanzen

Es wurden Suspensionen eines Bentonits der Firma Erbslöh u. Co., Geisenheim, sowie eines algerischen Bentonits, der unter der Bezeichnung Clarsol FBl im Handel ist, untersucht. Der Geisenheimer Bentonit enthielt gröbere Sandteilchen, die nach Herstellung einer

2%-Suspension durch Zentrifugieren abgetrennt wurden. Diese zentrifugierte Suspension wurde sodann bei etwa 40° C im Vakuumtrockenschrank vorsichtig auf eine Konzentration von 6% eingedampft. Aus der so erhaltenen konzentrierten Suspension wurde durch Verdünnen mit Wasser die Suspension mit dem jeweils gewünschten Bentonitgehalt hergestellt.

Der algerische Bentonit hingegen, der ebenfalls ursprünglich als Calziumbentonit gewonnen und mit Hilfe von Soda in Natriumbentonit umgewandelt wird, enthielt keine groben Bestandteile und konnte direkt für die geplanten Untersuchungen verwendet werden. Die Konzentration der verwendeten Suspensionen wurde durch Eindampfen einer abgewogenen Menge derselben und Rückwiegen des bei 110° C im Trockenschrank getrockneten festen Rückstandes bestimmt.

Durchführung der Messungen

Bei der Messung wurden zunächst die Meßzylinder durch Hochschrauben des Tisches mit dem Temperier- und dem Probegefäß etwa 1,5 cm in das im Probegefäß befindliche Quecksilber eingetaucht und anschließend bei den verschiedenen Schergeschwindigkeiten die zugehörigen Momente gemessen. Sodann wurde mit Hilfe einer Glasspritze und einer Kanüle aus V2A-Stahl soviel der zu messenden Suspension in den Meßspalt gebracht, bis dieselbe eine Höhe von etwa 11 cm ausfüllte. Nachdem danach der Raum zwischen äußerem Zylinder und Probegefäß und der zwischen innerem Zylinder und Probegefäß mit Wasser gefüllt waren, ließ man den äußeren Zylinder mit einer durch die elektronische Regelvorrichtung konstant gehaltenen Geschwindigkeit so lange rotieren, bis das auf den inneren Zylinder übertragene Drehmoment einen konstanten Wert angenommen hatte. Nach der Messung des stationären Wertes des Drehmomentes wurde der äußere Zylinder auf eine andere Drehzahl eingestellt. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten waren bis zum Eintritt stationärer Fließverhältnisse oft Versuchszeiten bis zu 12 Stunden und darüber erforderlich, während bei größeren Schergeschwindigkeiten der stationäre Fließzustand relativ schnell erreicht wurde. Suspensionen geringerer Konzentration erreichten den stationären Zustand schneller als die höherer Konzentration.

Im Verlaufe von Vorversuchen stellte es sich heraus, daß die Fließeigenschaften der Bentonitsuspensionen durch längere Scherung bei

Schergeschwindigkeiten, die größer als 40 sec^{-1} waren, irreversibel verändert wurden. Die Viskosität der Suspensionen nahm merklich ab; außerdem ging ihre Fähigkeit zur Gelbildung weitgehend verloren. Zum näheren Studium dieses Einflusses der Scherung wurde an einer frisch in das Viskosimeter eingefüllten Probe einer Bentonitsuspension von 3,56 Gew.-% (Geisenheimer Bentonit) die Fließkurve bestimmt und anschließend bei einer Schergeschwindigkeit von 266 sec^{-1} die Substanz 189 Stunden lang geschert. Schließlich wurde die Fließkurve der so behandelten Probe erneut gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. *Viskosität einer 3,56 Gew.% Na-Bentonitsuspension in Wasser bei 20° C*

Schergeschwindigkeit in sec^{-1}	Schubspannung in dyn cm^{-2}	
	frische Suspension	nach 189stündiger Scherung bei einer Schergeschwindigkeit v. 265,8 sec^{-1}
4,16	64	2,64
6,44	65	2,83
10,3	63	3,19
16,6	61	5,5
25,7	61	6,2
41,4	61	8,1
66,5	64	12,6
102,9	68	15,8
165,6	73	22,5
266	82	32,8
411	85	44,4
662	105	63

Die zu gleichen Schergeschwindigkeiten gehörenden Schubspannungen haben sich bei geringen Schergeschwindigkeiten um den Faktor 20 vermindert. Besonders klar geht die eingetretene Veränderung im Fließverhalten der Suspension aus der graphischen Darstellung Abb. 3 hervor. Kurve I stellt die Fließkurve der noch nicht wesentlich geschädigten Suspension dar. Sie zeigt bei tiefen Schergeschwindigkeiten den charakteristischen Verlauf mit einem Schubspannungsminimum bei einer Schergeschwindigkeit von ca. 25 sec^{-1}. Kurve II ist die Fließkurve der durch die langandauernde Scherung veränderten Suspension. In diesem Fall ist ein Schubspannungsminimum bei geringen Schergeschwindigkeiten nicht mehr vorhanden. Die Fließkurve

ist weit zur Geschwindigkeitsachse hin verschoben und läuft dicht beim Koordinatenanfangspunkt auf die Schubspannungsachse zu. Thixotrope Gelbildung ist an dieser Suspension nicht mehr festzustellen, doch ist noch eine geringe Strukturviskosität vorhanden, die möglicherweise größtenteils durch die anisotrope Gestalt der Bentonitteilchen hervorgerufen ist. Demgegenüber erscheint die Fließkurve

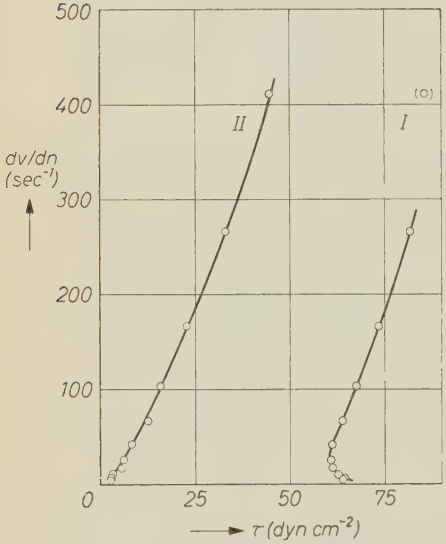


Abb. 3. Fließkurven einer Suspension Geisenheimer Bentonits: I im ungeschädigten Zustand; II nach 189stündiger Scherung bei einer Schergeschwindigkeit von 266 sec^{-1}

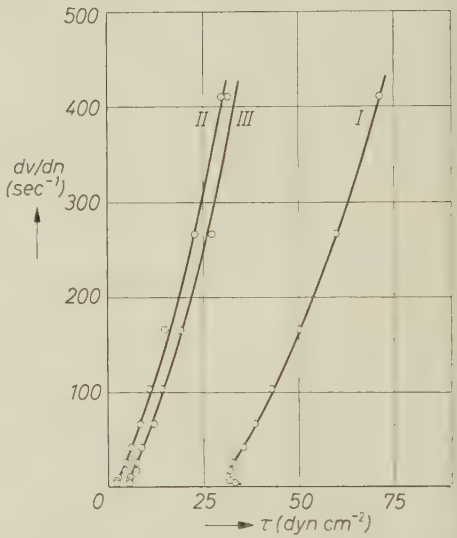


Abb. 4. Fließkurven einer Suspension Algerischen Bentonits: I im ungeschädigten Zustand; II nach 73stündiger Scherung bei einer Schergeschwindigkeit von 266 sec^{-1}; III die durch Scherung geschädigte Suspension nach einer Ruhezeit von 24 Stunden

der ungeschädigten Bentonitsuspension praktisch völlig durch die zwischen den suspendierten Teilchen wirksamen Haftkräfte bestimmt.

Analog zu den Beobachtungen am Geisenheimer Bentonit konnten auch die rheologischen Eigenschaften des algerischen Bentonits durch langandauerndes Scheren weitgehend verändert werden, wie aus Abb. 4 hervorgeht, in der Fließkurven einer Suspension desselben vor und nach einer Scherung von 73 Stunden Dauer bei einer Schergeschwindigkeit von 266 sec^{-1} dargestellt sind. Nach 24stündigem Ruhen erfolgte noch eine geringfügige Erholung, wie Kurve III zeigt, doch wurden die Ausgangswerte bei weitem nicht wieder erreicht.

Daher wurde bei der Ermittlung einer Fließkurve die Suspension im Viskosimeterspalt mehrfach gewechselt. Vor dem Auswechseln der Probe überzeugte man sich durch eine Wiederholungsmessung bei der kleinsten angewendeten Schergeschwindigkeit davon, daß die Veränderung der Probe noch keinen zu großen Umfang angenommen hatte. Nähere Untersuchungen über die Natur der Veränderungen, die der suspendierte Bentonit durch langandauernde Scherung bei höheren Schergeschwindigkeiten erleidet, wurden in Angriff genommen.

Meßergebnisse

Die an Suspensionen des Geisenheimer Bentonits bei verschiedener Konzentration gemessenen Fließkurven sind in Abb. 5, die Fließkurven der Suspensionen des algerischen Bentonits in Abb. 6 dargestellt. Als Abszisse wurde dabei die Schubspannung in dyn/cm², als Ordinate die

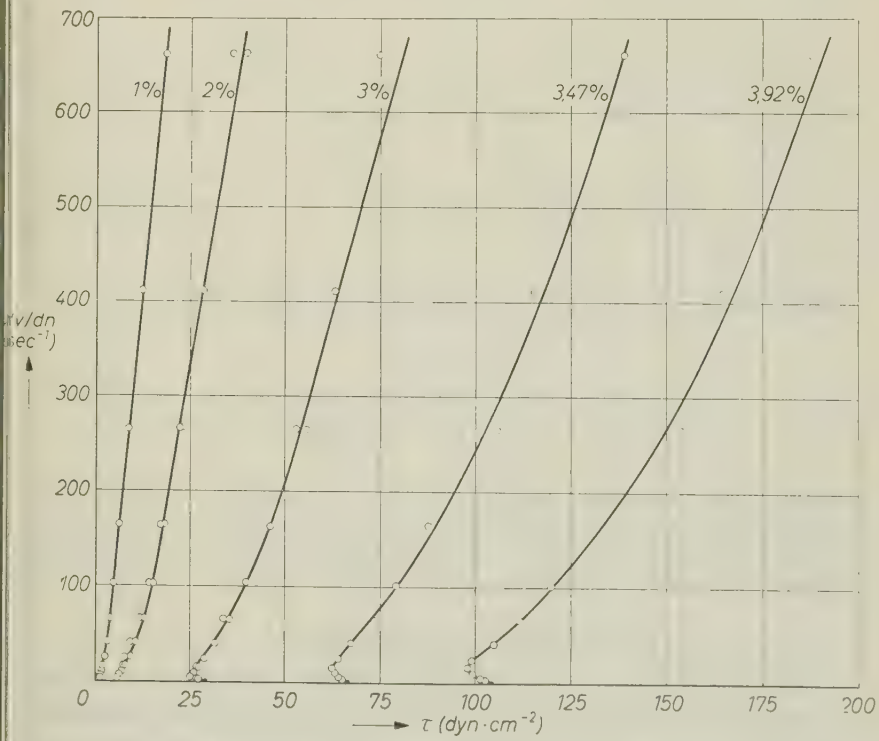


Abb. 5. Stationäre Fließkurven von Suspensionen des Geisenheimer Bentonits verschiedener Konzentration in Wasser bei 20° C

Schergeschwindigkeit in sec^{-1} aufgetragen. Die entsprechenden Meßdaten sind in Tab. 2 bzw. in Tab. 3 wiedergegeben.

Aus der graphischen Darstellung der Meßergebnisse geht hervor, daß die Fließkurven der Suspensionen höherer Konzentration ein

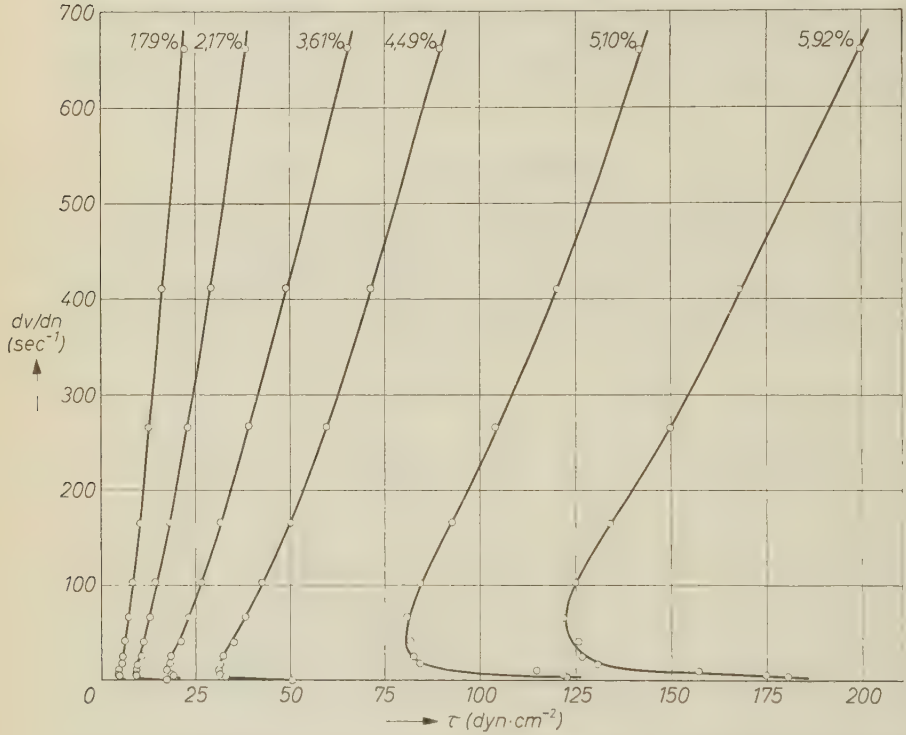


Abb. 6. Stationäre Fließkurven von Suspensionen von algerischem Bentonit verschiedener Konzentration in Wasser bei 20°C

Schubspannungsminimum zeigen. In Übereinstimmung mit den eingangs erörterten theoretischen Überlegungen verschiebt sich das Minimum mit wachsender Konzentration zu höheren Schergeschwindigkeiten.

Diskussion der Messergebnisse

An den Suspensionen geringerer Konzentration wurde kein Schubspannungsminimum gemessen. Möglicherweise liegt jedoch hier der Teil der Fließkurve, in den das Minimum fällt außerhalb des Meßbereiches des Viskosimeters. Grundsätzlich wird ein thixotropes

Tabelle 2. *Viskosität von Na-Bentonitsuspensionen in Wasser bei 20° C*

Konzentration in Gew.%	1%	2%		3%		3,47%	3,92%
Schergeschwindigkeit in sec^{-1}	Schubspannung in dyn cm^{-2}						
4,16	1,4	5,9	6,2	26,8	27,3	65	103
6,44	1,6	6,1	6,4	25,1		64	102
10,3	1,8	7,2	7,0	26,0		63	99
16,6	2,1	7,4	8,0	27,2	26,7	62	98
25,7	2,5	7,6	9,5	28,9		64	99
41,4	3,1	9,1	10,7	31,7		67	105
66,5	3,9	12,0	12,9	35,5	33,8	74	112
102,9	4,8	14,4	15,2	39,4		79	120
165,6	6,3	17,3	18,2	46,1		88	130
266	8,6	22,1	23,3	55,5	52,9	106	154
411	12,2	28,2	30,3	63,0		116	165
662	18,5	36,0	38,6	(74,8)		139	188

Tabelle 3. *Viskosität der algerischen Bentonitsuspensionen bei 20° C*

Konzentration in Gew.%	1,79%	2,71%	3,61%	4,49%	5,10%	5,92%
Schergeschwindigkeit in sec^{-1}	Schubspannung in dyn cm^{-2}					
4,16	4,6	9,00	19,5	33,0	123	181
6,44	4,5	9,03	18,3	31,6	122	175
10,3	4,9	9,2	18,0	31,0	115	158
16,6	5,4	9,6	18,2	31,6	84	131
25,7	5,6	10,5	18,8	32,5	83	127
41,4	6,2	11,1	21,8	35,2	82	126
66,5	7,2	12,9	23,3	38,2	81	122
102,9	8,2	14,4	26,5	42,7	84	125
165,6	10,1	17,9	31,7	50	93	135
266	12,6	22,8	39,4	59	104	150
411	15,9	29,0	49,0	71	120	168
662	21,8	38,0	65,3	90	142	200

System eine Fließkurve der oben beschriebenen Art besitzen, wenn der Grenzwert der Gelfestigkeit nach unendlich langer Ruhezeit höher liegt als die BINGHAM-Fließgrenze. Bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten muß mit abnehmender Schergeschwindigkeit das stationäre Fließgleichgewicht sich immer mehr dem Aggregationszustand des thixotrop

erstarrten Geles nähern und schließlich bei der Schergeschwindigkeit null mit ihm identisch werden. Entsprechend wächst die sich einstellende Schubspannung mit geringer werdender Schergeschwindigkeit, bis sie bei der Schergeschwindigkeit null den Grenzwert der Gelfestigkeit nach unendlich langer Ruhezeit erreicht. Bei hohen Schergeschwindigkeiten dagegen ist das Gelgerüst weitgehend zerstört und das stationäre Fließgleichgewicht praktisch ausschließlich von den mechanischen Prozessen und der Viskosität des Suspensionsmittels bestimmt; deshalb nimmt dann die Schubspannung mit wachsender Schergeschwindigkeit wieder zu.

Für den Fall, daß die Schergeschwindigkeit $q = 0$ wird, liefert Gl. (4) die Beziehung

$$\tau_0 = \frac{k_1 F k_4 C^2}{k_3}, \tag{6}$$

wobei τ_0 die Bedeutung der Gelfestigkeit der Suspension nach unendlich langer Ruhezeit (Anlaßwert) besitzt.

Freilich wird die Beziehung (6) für den Grenzwert der Gelfestigkeit nur bei geringeren Konzentrationen, bei denen lineare Verknüpfung durch Aneinanderhaften der Teilchen vorwiegt, Gültigkeit besitzen. Doch wird sie auch bei höheren Konzentrationen, bei denen die Vernetzung größer ist (d. h. die „Maschenweite" des Gelgerüstes kleiner ist) die Verhältnisse wenigstens qualitativ richtig wiedergeben. Von Braune und Richter[8] wurden die Grenzwerte der Gelfestigkeiten von Suspensionen Geisenheimer Bentonits in Wasser im Konzentrationsbereich von 3 bis 7 g/100 cm³ Suspension bestimmt. Ihre Ergebnisse lassen sich durch die Beziehung

$$A = b C^d$$

mit A = Gelfestigkeit nach unendlich langer Ruhezeit, C = Konzentration, d und b als Konstanten, darstellen, wobei der Wert für d in Übereinstimmung mit Gl. (6) den Wert 2,0 hat.

Bei hohen Werten der Schergeschwindigkeit wird für die Bingham-Fließgrenze a die Beziehung $a = F k_2 C^2$ erhalten, wie weiter oben gezeigt wurde.

Ist der Grenzwert der Gelfestigkeit nach unendlich langer Ruhezeit nun größer als die Bingham-Fließgrenze, so gilt die Ungleichung

$$\tau_0 > a$$

[8] H. Braune und I. Richter, Kolloid-Z. **113** (1949) 20.

oder nach Einsetzen der Werte von (6) und (3)

$$\frac{k_1 k_4}{k_3} > k_2$$

oder nach Multiplikation mit k_3

$$k_1 k_4 > k_2 k_3 . \tag{7}$$

Das ist aber die Bedingung, die aus mathematischen Gründen für das Auftreten eines Schubspannungsminimums verlangt wurde.

Ein interessanter Grenzfall liegt dann vor, wenn BINGHAM-Fließgrenze und Gelfestigkeit im Ruhezustand einander gleich sind:

$$\tau_0 = a$$

oder nach Einsetzen der Werte von (6) und (3)

$$k_1 k_4 = k_2 k_3 . \tag{8}$$

In diesem Fall hat die Fließkurve nach Gl. (5) im ganzen Verlauf eine konstante Steigung:

$$\frac{d\tau}{dq} = \eta_0 .$$

Aus Gl. (4) wird unter Berücksichtigung von (8) die mit Gl. (3) identische Beziehung

$$\tau = \eta_0 q + F C^2 k_2 = \eta_0 q + a$$

für den Verlauf der gesamten Fließkurve erhalten. In der üblichen Bezeichnungsweise entspricht das Verhalten einer solchen Suspension dem des ideal-plastischen Körpers.

Schließlich bleibt noch der Fall zu betrachten, daß die BINGHAM-Fließgrenze größer als die Gelfestigkeit im Ruhezustande ist.

Es gilt dann

$$k_1 k_4 < k_2 k_3 .$$

Die Steigung der Fließkurve beginnt nach Gl. (5) dann bei einem endlichen Wert, der mit wachsender Schergeschwindigkeit abnimmt und bei hohen Schergeschwindigkeiten dem Wert η_0 zustrebt. Da $d\tau/dq$ immer positiv bleibt, verläuft die Fließkurve monoton. Die Fließkurve schneidet in diesem Fall die Schubspannungsachse bei einem endlichen Wert zwischen Koordinatenanfangspunkt und BINGHAM-Fließgrenze, verläuft zunächst konvex zur Schubspannungsachse gekrümmt und geht schließlich in die BINGHAM-Gerade über. Stoffe

mit solchen Fließeigenschaften werden üblicherweise als plastisch fließende Stoffe bezeichnet. In Abb. 7 sind die drei möglichen Typen von Fließkurven thixotroper Suspensionen zur besseren Übersicht graphisch wiedergegeben.

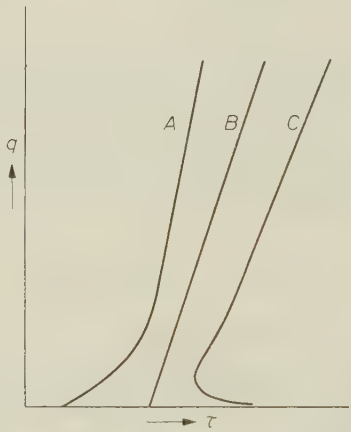


Abb. 7. Schematische Darstellung der drei möglichen Typen der Fließkurve von thixotropen Suspensionen: *A* Gelfestigkeit geringer als Bingham-Fließgrenze, *B* Gelfestigkeit gleich Bingham-Fließgrenze, *C* Gelfestigkeit größer als Bingham-Fließgrenze

Somit lassen sich die mannigfaltigen Fließerscheinungen thixotroper Suspensionen zwanglos auf das Vorhandensein von Aggregationsgleichgewichten zurückführen, die einen dem jeweiligen Strömungszustand entsprechenden Wert annehmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Bereitstellung von Mitteln.

Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Hannover

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 267—272 (1957)

Kurze Mitteilung

Diffusionseinflüsse bei der Katalyse mit Ionenaustauschern

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. 2. 57)

Mit Ionenaustauschern lassen sich Säuren- oder Basen-Katalysen ebenso wie in der homogenen Phase durchführen. Die Frage, ob dabei die Diffusion des Substrats in die Körner des Austauschers für die Geschwindigkeit der Reaktion mitbestimmend ist, ist schon des öfteren gestellt worden. Mit einem merklichen Einfluß dieser Art ist sicher so lange nicht zu rechnen, als die Geschwindigkeit der Reaktion relativ klein ist. Dies war offenbar bei den von HAMMETT[1] untersuchten Esterhydrolysen der Fall, so daß Diffusionseinflüsse dort weitgehend ausgeschlossen werden konnten. Es ist jedoch naheliegend, daß bei rascher verlaufenden Reaktionen einmal das Gebiet erreicht werden muß, in dem die Diffusion nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Es gibt eine relativ einfache Möglichkeit, diese Frage experimentell zu entscheiden. Wenn die Diffusion keine Rolle spielt und die Geschwindigkeit allein durch die chemische Wechselwirkung des Substrats mit den Protonen auf der inneren Oberfläche des Katalysators bestimmt wird, dann muß die Geschwindigkeit pro H^+-Ion unabhängig sein von der Zahl der H^+-Ionen auf dem Austauscher. Unter der meist erfüllten Voraussetzung, daß nur H^+-Ionen, nicht aber auch andere Kationen zu einer katalytischen Wirkung fähig sind, kann man dies dadurch prüfen, daß man den Austauscher nur teilweise mit H^+-Ionen belegt, den Rest mit anderen Kationen absättigt. Unter sonst gleichen Bedingungen muß jetzt die experimentelle Geschwindigkeit proportional der Zahl der H^+-Ionen sein. Wird die Geschwindigkeit aber mit zunehmender H^+-Belegung kleiner, als nach der Proportionalität zu erwarten wäre, bzw. die Geschwindigkeitskonstante pro

[1] V. C. HASKELL und L. P. HAMMETT, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 1284; S. A. BERNHARD und L. P. HAMMETT, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 1798.

H^+-Ion beim weniger belegten Austauscher größer als beim höher belegten, dann liegt mindestens der Verdacht nahe, daß auch die Diffusion mit im Spiel ist. Bedingung dabei ist, daß der Quellungszustand des Austauschers, und damit die Porengröße, durch die Teilbelegung nicht wesentlich verändert wird. Man verwendet darum zweckmäßigerweise einwertige Kationen, bei denen diese Änderung am geringsten zu sein scheint.

Daß die oben genannten Effekte zu erwarten sind, ergibt sich am besten aus der Betrachtung zweier Grenzfälle. Im einen Fall sei die Reaktion sehr langsam im Vergleich zur Diffusion. Es liegt ein sehr wenig aktiver Katalysator vor, sagen wir mit sehr wenigen aktiven Zentren[2] auf der inneren Oberfläche. Dies führt dazu, daß die Substratmolekeln in den Poren sehr oft mit der Oberfläche in Berührung kommen müssen, ehe sie auf ein aktives Zentrum treffen und dort vielleicht reagieren. Sie haben demzufolge Zeit, sehr tief in die Poren einzudringen. Im stationären Zustand ist dann praktisch im gesamten Poreninnern die Konzentration der Substratmolekeln gleich der äußeren, ohne daß sie nach dem Innern des Kornes zu merklich absinkt. Die wenigen entstandenen Reaktionsprodukte diffundieren genügend rasch nach außen ab.

Im andern Fall sei die Reaktionsgeschwindigkeit sehr groß, verglichen mit der Diffusionsgeschwindigkeit. Es liegt ein Katalysator vor, der sehr aktiv ist, weil er sehr viele aktive Zentren hat. Eine Substratmolekel wird jetzt schon nach wenigen Stößen auf die Porenoberfläche auf ein aktives Zentrum treffen und dort eventuell reagieren. Die Folge ist, daß im stationären Zustand das gesamte Poreninnere praktisch nur die Reaktionsprodukte enthält, während die Substratkonzentration nach dem Innern hin rasch auf null absinkt. Zwar ist cet. par. die Gesamtgeschwindigkeit an diesem aktiven Katalysator größer als an dem mit nur sehr wenigen aktiven Zentren, aber es werden jetzt gar nicht mehr alle aktiven Zentren ausgenützt, da sich die gesamte Reaktion schon an der Porenmündung abspielt. Der sog. Wirkungsgrad oder Nutzeffekt des Katalysators ist viel kleiner, und die einzelnen aktiven Zentren sind, allerdings nur scheinbar, viel weniger wirksam als beim wenig aktiven Katalysator des ersten Grenzfalls.

[2] Dieser anschauliche, jedoch sonst überaus umstrittene Begriff darf hier ohne Bedenken gebraucht werden.

Der praktisch realisierbare Fall liegt natürlich immer zwischen diesen beiden Extremen. Immer aber erscheinen im Gebiet des Diffusionseinflusses die einzelnen aktiven Zentren des an sich weniger aktiven Katalysators wirksamer als die des aktiveren. Die Ursache dieses Effekts ist die verschiedene Porenverarmung. Ionenaustauscher bilden ein besonders günstiges und variierbares Modell für diese Verhältnisse.

Wir haben in einer WARBURG-Apparatur die Zersetzung von Diazoessigester in wäßriger Lösung zu Glykolsäureester und Stickstoff an einem Kationenaustauscher (Polystyrolsulfonsäure, Vernetzungsgrad 2 %, Korngröße 0,5 bis 0,75 mm) der Farbenfabriken Bayer Leverkusen untersucht. Die Belegung mit H^+-Ionen wurde in sechs verschiedenen Proben (mit A bis F bezeichnet) von der vollen bis zu etwa 1 % der vollen variiert. Zur Restbelegung wurde Na^+ verwandt, das die Reaktion nicht katalysiert. Früher schon hatten sich W. LAUTSCH und W. ROTHKEGEL[3] an voll belegten Austauschern mit dieser Reaktion beschäftigt, die experimentelle Technik angewandt, die wir hier übernommen haben, und gefunden, daß die Reaktion nach erster Ordnung in bezug auf den Diazoessigester verläuft. Das letztere konnte von uns ebenfalls bestätigt werden. Ebenso wie diese Autoren haben wir von den einzelnen Katalysatorproben jeweils verschiedene Mengen eingesetzt.

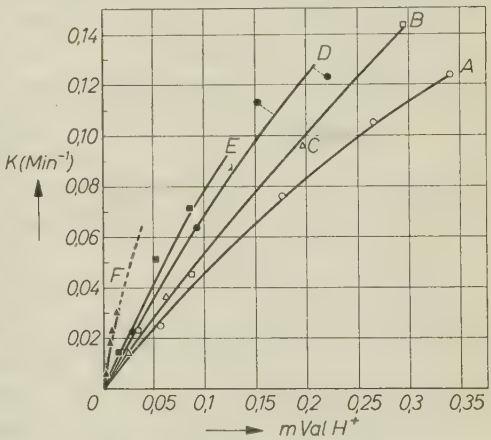


Abb. 1. Experimentelle Geschwindigkeitskonstante, aufgetragen gegen die Anzahl der insgesamt eingesetzten mVal H^+; Belegung in mVal/g: A 3,45, B 1,61, C 1,06, D 0,51, E 0,31, F 0,03; Temperatur 0,1 °C

In Abb. 1 ist die experimentelle Geschwindigkeitskonstante der ersten Ordnung gegen die Anzahl der H^+-Ionen aufgetragen. Kurve A entspricht der vollen Belegung, Kurve F einer Belegung von etwa 1 % der möglichen vollen. Die zu den Kurven gehörenden Belegungen sind in der Unterschrift angegeben. Die einzelnen Punkte der Kurven

[3] W. LAUTSCH und W. ROTHKEGEL, Z. Naturforsch. 6b (1951) 365.

entsprechen verschiedenen Katalysatormengen. Gleiche Mengen von H^+-Ionen bewirken eine um so größere Geschwindigkeit, je weiter sie voneinander entfernt sind, also je dünner die aktiven Zentren gesät sind. Kurve F verläuft weit über den anderen. Sie läßt sich aber deswegen nicht weiter verlängern, weil dazu sehr große Katalysatormengen eingesetzt werden müßten, was in der WARBURG-Apparatur nicht möglich war. Ein aktives Zentrum des an sich am wenigsten aktiven Katalysators ercheint viel wirksamer als ein aktives Zentrum des an sich aktivsten Katalysators.

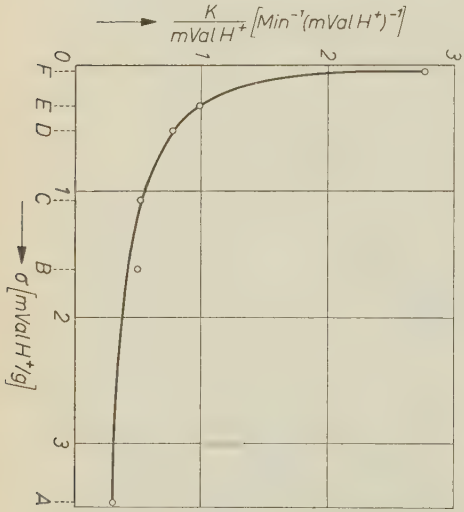


Abb. 2. Experimentelle Geschwindigkeitskonstante pro mVal H^+, aufgetragen gegen die Belegung σ; Katalysatormenge 165 mg; Temperatur 0,1 °C

Dies ergibt sich noch deutlicher aus Abb. 2, in der für eine gleiche Katalysatormenge (165 mg vom jeweils gleichen Trocknungszustand) die Geschwindigkeitskonstante pro mVal H^+ gegen die Belegung aufgetragen ist. Hieraus ersieht man auch, daß die Geschwindigkeit bei Änderung der Belegung nicht proportional der Zahl der H^+-Ionen ist, da man sonst eine Gerade parallel zur Abszisse erhalten müßte.

Insgesamt ist natürlich bei gleichen Katalysatormengen der voll belegte Austauscher am wirksamsten. Dies zeigt Abb. 3, in der die experimentelle Geschwindigkeitskonstante gegen die Katalysatormenge in mg (wieder auf den gleichen Trocknungszustand bezogen) aufgetragen ist.

Es treten also alle nach den obigen Ausführungen für den Fall eines Diffusionseinflusses zu erwartenden Effekte auf. Eine quantitative Auswertung der Resultate, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, bestätigt, daß die hier auftretenden Erscheinungen durch das Mitwirken von Diffusionseffekten in den Körnern erklärt werden können.

Daß bei Variation der Katalysatormenge nicht, wie man zunächst erwarten würde, gerade Linien erhalten werden (Abb. 3), wurde ebenfalls schon von W. LAUTSCH und W. ROTHKEGEL[3] festgestellt. Es

erscheint uns naheliegend, auch dies versuchsweise durch einen Diffusionseffekt zu deuten, jedoch diesmal nicht innerhalb der Körner, sondern zwischen ihnen.

Bei den sonst üblichen Katalysatoren der heterogenen Katalyse ist die Diskussion darüber noch nicht zu Ende, ob den von H. S. Taylor postulierten aktiven Zentren (die ja für die katalytische Wirksamkeit verantwortlich sein sollen) überhaupt eine Realität zukommt

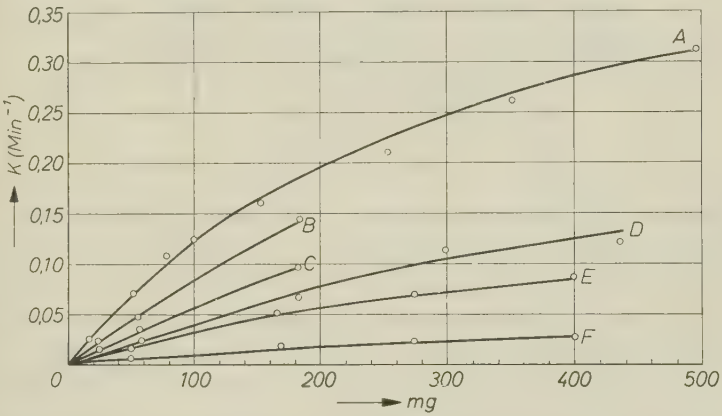


Abb. 3. Experimentelle Geschwindigkeitskonstante, aufgetragen gegen die eingesetzte Katalysatormenge; Belegung als Parameter (vgl. Abb. 1); Temperatur 0,1 °C

oder ob es sich dabei nur um eine, allerdings überaus fruchtbare, Arbeitshypothese gehandelt hat. Bei Ionenaustauschern kann man die aktiven Zentren mit den Protonen auf der inneren Oberfläche identifizieren, und noch mehr, man kann sie abzählen und nach Belieben verändern. Diese einzigartige Möglichkeit macht Ionenaustauscher zu einem ausgezeichneten Material, die von der Theorie geforderten Diffusionseinflüsse bei der heterogenen Katalyse (neben dem obigen z. B. die Veränderung der Reaktionsordnung oder der experimentellen Aktivierungsenergie usw.) zu studieren, die anders meist nur relativ schwer experimentell erfaßbar sind. Weiterhin kann man den Porendurchmesser durch Änderung des Vernetzungsgrades beliebig verändern, die Wirksamkeit der einzelnen aktiven Zentren vielleicht dadurch, daß man die Sulfonsäuregruppen durch Carboxylgruppen ersetzt.

Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab möchten wir für seine Anteilnahme an diesen Untersuchungen und zahlreiche Diskussionen herzlich danken, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (H. N.), den Farbenfabriken Bayer Leverkusen für die Überlassung des Austauschers, Herrn Professor Dr. A. Bertho, Herrn Dr. Geyer und den Herren Kerscher, Müller und Nesch für die Ausführung von Analysen im Rahmen dieser Arbeit.

Heinrich Noller und **Agathe Hässler**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 273—274 (1957)

Kurze Mitteilung

Zum Primärprodukt der Kohlenstoffverbrennung beim Abbrand von cracking coke

Ein Beitrag zur Veröffentlichung M. Rossberg

Z. Elektrochemie 60 (56) 952

(Eingegangen am 28. 3. 57)

Da sowohl Wasserdampf als auch große Oberflächen die Verbrennung von CO zu CO_2 katalysieren, war es zunächst überraschend, beim Abbrand von cracking coke mit Luft unter Atmosphärendruck im Bereich 480—580°C eine der Arthurschen Temperaturfunktion[1] fast genau entsprechende CO/CO_2 Zusammensetzung zu finden. (Der coke wurde durch Cracken von Light Texas Gas Oil über SiO_2—Al_2O_3 New Synthetic Catalyst, 360 m^2/g BET Oberfläche, erhalten).

Offenbar unterdrücken Kohlenwasserstoffe, deren Inhibitorwirkung von Edgerton[2] erkannt wurde, auch unter diesen Bedingungen die CO-Verbrennung. Die Raumgeschwindigkeit der Verbrennungsluft ist in dem angegebenen Temperaturbereich praktisch ohne Einfluß, hingegen führt Druckerhöhung zu sekundärer CO-Verbrennung (z. B. 65% statt 96% der theoretischen CO-Ausbeute bei 540°C und 3 at. Druck); oberhalb 580°C setzt die sekundäre CO-Verbrennung auch bei Atmosphärendruck ein und ist bei 800°C praktisch vollständig.

In der Industrie, die an sich bemüht ist, den Abbrand des cracking coke bei möglichst niedrigen Temperaturen durchzuführen, um Sinterung des Katalysators zu vermeiden, wird das theoretische CO/CO_2 Verhältnis auch bei z. B. 480°C meistens nicht erreicht, da gewöhnlich Spuren von Eisenoxyd und anderen Übergangsmetallen (Ni, V) vorhanden sind, welche die CO-Verbrennung sehr stark katalysieren.

Wir konnten ferner feststellen, daß Nickel- und Eisenoxyd mit *abnehmender* Konzentration eine nicht nur relativ, sondern auch absolut stärkere Wirkung auf die CO-Verbrennung haben. Ein Katalysator mit

[1] J. R. Arthur, Trans. Faraday Soc. 47 (1951) 164.

[2] A. Edgerton, „Methane and Coal" (1952) 398.

0,02 Gew.-% *Ni* war z. B. etwa doppelt so aktiv wie der gleiche Katalysator mit 1,0 Gew.-% *Ni*. (485°C, stöchiometrische *CO*-Luft-Mischung, Raumgeschwindigkeit 100 V/V/h.). Die Oxyde waren durch Imprägnieren des SiO_2—Al_2O_3 Katalysators mit den wäßrigen Lösungen der betr. Nitrate und anschließende thermische Zersetzung auf den Katalysator aufgebracht worden. Der SiO_2—Al_2O_3 Katalysator war zuvor thermisch gealtert worden, BET Oberfläche $\sim$ 60m²/g, so daß das Resultat nicht durch eine noch vorhandene Aktivität der Silikatoberfläche verfälscht ist.

Die Arbeit wurde 1953/54 mit Unterstützung der Sun Oil Co. am Research Institute of Temple University, Philadelphia (Direktor: Prof. Dr. A. v. Grosse) durchgeführt.

Paul F. Schmidt und Ralph A. Mossmann

Philco Corporation Research Division, Philadelphia 34, Pa., U. S. A.

Buchbesprechung

Determination of Organic Structures by Physical Methods. Von E. A. Braude und F. C. Nachod. Academic Press Inc., New York 1955. XIII + 810 Seiten. Preis DM 63.—.

Physikalische Methoden haben heute auch für die Arbeit des organischen Chemikers große Bedeutung erlangt. Während einige davon unmittelbar der präparativen Arbeit dienen, sind andere wertvolle Hilfsmittel für die Charakterisierung der Stoffe und ihre Analyse. Die wichtigste Anwendung gerade der modernen physikalischen Untersuchungsmethoden besteht aber in der Konstitutionsermittlung und der Erforschung der Molekülstruktur im weitesten Sinne dieses Wortes. Es ist daher eine verdienstvolle Aufgabe, dem organischen Chemiker einen Überblick über diese Methoden und ihre Leistungsfähigkeit zu geben.

Bei der Vielzahl von Methoden ist es verständlich, daß dies nicht durch einen einzigen Autor geschehen konnte. Das vorliegende Werk ist vielmehr die Gemeinschaftsarbeit von 22 Autoren, von denen viele auf ihrem Fachgebiet bestens bekannt sind. Trotz der großen Zahl von Mitarbeitern ist die Darstellung der meisten Beiträge ziemlich einheitlich. Auf jedem Teilgebiet werden zunächst ausführlich die physikalischen Grundlagen und dann etwas kürzer die experimentellen Methoden dargestellt. Eine große Auswahl von Anwendungsbeispielen gibt einen Überblick über die Leistungsfähigkeit der Methode für die Ermittlung von Molekülstrukturen. Jeder Beitrag enthält ein eigenes umfangreiches Literaturverzeichnis, das insbesondere neuere Arbeiten auf dem betreffenden Gebiet berücksichtigt. Die einzelnen Beiträge sind je nach dem hauptsächlichen Anwendungsbereich der behandelten Methode zu Gruppen zusammengefaßt. Dabei ist — und manchmal etwas willkürlich — unterschieden zwischen Methoden zur Ermittlung der Molekülgröße, der Verknüpfungsart der einzelnen Atome und schließlich der genaueren geometrischen Anordnung und der Verteilung der Elektronendichte in den Molekülen.

Der verhältnismäßig kurze Teil 1 behandelt die Schmelz- und Siedepunktsregelmäßigkeiten niedermolekularer Verbindungen (H. F. Herbrandson und F. C. Nachod) und die verschiedenen Methoden zur Molgewichtsbestimmung hochmolekularer Stoffe (P. Johnson). Teil 2 beginnt mit der Polarimetrie (W. Klyne), die ja noch immer ein wertvolles Hilfsmittel des Organikers auf vielen Arbeitsgebieten ist. Es folgen die moderneren Methoden der Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und Ultraviolett (E. A. Braude) und im Infrarot (R. C. Gore) sowie die Raman-Spektroskopie (F. F. Cleveland). Den Abschluß dieses Teiles bilden die magnetischen Methoden zur Untersuchung dia- und paramagnetischer Stoffe (C. A. Hutchison), wobei außer den älteren statischen

Verfahren auch die Elektronenspin- und Kernspin-Resonanzspektroskopie berücksichtigt worden sind.

Teil 3, welcher der Behandlung der „molekularen Feinstruktur" gewidmet ist, beginnt mit einem Kapitel über Oberflächenfilme (E. STENHAGEN), das vielleicht besser in Teil 1 seinen Platz gefunden hätte. Der folgende Beitrag (L. E. SUTTON) behandelt die Dipolmomente in ihren verschiedenen Anwendungen auf Proben der Stereochemie und der Elektronenverteilung in organischen Molekülen. Die anschließenden Kapitel über Elektronenbeugung (J. KARLE und I. L. KARLE) und Röntgenbeugung (J. M. ROBERTSON) geben charakteristische Anwendungen dieser Methoden zur Festlegung von Bindungsabständen, Bindungswinkeln und der Lage organischer Moleküle in Kristallen. Die Darstellung dieser Methoden wird ergänzt durch ein kurzes Kapitel über Mikrowellenspektroskopie (F. B. WILSON und D. R. LIDE).

Die folgenden Kapitel des Teiles 3 behandeln Methoden, die etwas weniger direkte Schlüsse auf die Molekülstruktur gestatten. In dem Beitrag über thermodynamische Eigenschaften (J. G. ASTON) wird gezeigt, wie auch Energie- und Entropiedaten in geeigneten Fällen sichere Aussagen über die Molekülgeometrie und über zwischenatomare Kräfte gestatten. Zweifellos noch weniger direkt sind die Schlüsse, die aus den in den folgenden Beiträgen behandelten Dissoziationskonstanten (H. C. BROWN, D. H. MCDANIEL und O. HÄFLINGER) und Reaktionsgeschwindigkeiten (E. A. BRAUDE und L. M. JACKMAN) gezogen werden können. Immerhin werden die hier bestehenden Regelmäßigkeiten überzeugend dargestellt und einige Anwendungsbeispiele zur Behandlung von Konstitutionsfragen gegeben.

Den Abschluß von Teil 3 bildet eine kurze Darstellung der quantenmechanischen Valenztheorie organischer Verbindungen (C. A. COULSON), wobei insbesondere die heute oft benutzten Begriffe der Bindungsordnung und der freien Valenz erläutert werden. Die Anwendung zur Berechnung von Bindungsabständen in organischen Molekülen stellt den Zusammenhang dieses Kapitels mit den übrigen Teilen des Werkes her.

Das vorliegende Werk ist bestens geeignet, dem organischen Chemiker einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten physikalischer Untersuchungsmethoden zu geben. Es wird zweifellos manchen dazu anregen, solche Methoden auf dem eigenen Arbeitsgebiet einzusetzen. Er wird allerdings genötigt sein, sich an anderer Stelle über Apparate und experimentelle Einzelheiten zu unterrichten, die hier wohl bewußt nur recht knapp behandelt worden sind.

Th. Förster, Stuttgart

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 277—296 (1957)

Zur Lichtabsorption komplexer Ionen des II-wertigen Chroms

Von

H. L. Schläfer und H. Skoludek

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. 12. 56)

Die Lichtabsorption von Chrom-II-Lösungen, die durch Reduktion wäßriger salz- und schwefelsaurer $K_2Cr_2O_7$-Lösungen mit Zn-Amalgam erhalten wurden, wurde systematisch untersucht. In derartigen Lösungen liegen, je nach der Acidität, Stufengleichgewichte zwischen verschiedenen Ionentypen, z. B. in salzsauren Lösungen zwischen Chlorokomplexen, vor. Daher ist eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Spektren zu bestimmten Komplexionen nicht möglich. Weiterhin wurden Lösungen von wasserfreiem $CrCl_2$ in absolutem, mit N_2 gesättigtem CH_3OH und C_2H_5OH unter H_2-Atmosphäre untersucht, in denen als absorbierende Gebilde oktaedrische Hexalkoholatokomplexe $[Cr^{II}(alk)_6]^{2+}$ anzunehmen sind. Die Spektren zeigen in Übereinstimmung mit der Theorie eine schwache langwellige Bande.

A. Einleitung und Problemstellung

Die elektrostatische Theorie der Lichtabsorption der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle[1, 2, 3, 4] hat sich, wie in neuerer Zeit durch zahlreiche Untersuchungen nachgewiesen werden konnte[2, 3, 4–19], ausgezeichnet bewährt. Anzahl, Lage und qualitativ

[1] Vgl. z. B. H. Hartmann, Theorie der chemischen Bindung. Springer 1954, S. 226.

[2] H. Hartmann und H. L. Schläfer, Z. angew. Chem. **66** (1954) 768.

[3] J. Tanabe und S. Sugano, J. phys. Soc. (Japan) **9** (1954) 753, 766.

[4] H. Hartmann, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 376.

[5] F. E. Ilse und H. Hartmann, Z. physik. Chem. **197** (1951) 239.

[6] H. Hartmann und H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. **197** (1951) 116.

[7] F. E. Ilse und H. Hartmann, Z. Naturforschg. **6a** (1951) 751.

[8] H. Hartmann und H. L. Schläfer, Z. Naturforschg. **6a** (1951) 754.

[9] H. Hartmann und H. L. Schläfer, Z. Naturforschg. **6a** (1951) 760.

[10] H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 222, 263.

auch Intensitäten der langwelligen schwachen Banden der Komplexionen werden durch diese Theorie gut dargestellt.

Bei magnetisch normalen Komplexionen, deren Zentralionen im freien Zustand einen D-Grundterm aufweisen, sollte man für den Fall oktaedrischer (sowie tetraedrischer) Koordination eine langwellige schwache Bande erwarten, die durch Übergang zwischen den aus dem D-Term des freien Ions im Felde der Liganden hervorgehenden Spalttermen T_{2g} und E_g zustande kommt. In der Reihe der Komplexionen $[Me\,A_6]$ mit $Me = Ti^{3+}$, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+} und Fe^{3+} besitzt das freie Zentralion bei der Konfiguration $d^1(Ti^{3+})$ und $d^4(Mn^{3+})$ einen D-Grundterm. Es konnte gezeigt werden, daß derartige Komplexionen eine langwellige schwache Bande besitzen[6, 9]. Bei Komplexionen mit $Me = Cu^{2+}(d^9)$ und $Cr^{2+}(d^4)$ findet man analoge Verhältnisse bezüglich des Termsystems. Der Fall des Cu^{2+} ist von J. Bjerrum, C. J. Ballhausen und K. Jørgensen[19, 20] eingehend untersucht worden und ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Sowohl bei Cu^{2+}, als auch bei Ti^{3+} beobachtet man allerdings eine gewisse Unsymmetrie der Bande bzw. bei Ti^{3+} in einigen Fällen sogar eine deutliche Doppelstruktur[17, 18]. Dies kann durch geringe Abweichungen von der *streng* kubischen Symmetrie gedeutet werden[18, 20]. Über Chrom-II-Komplexverbindungen gibt es bisher nur wenige spektroskopische Untersuchungen[21, 22, 23], die zudem für das vorliegende Problem nur geringe Bedeutung besitzen, da über den Lösungszustand keinerlei Angaben

[11] H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 116.

[12] H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. Neue Folge **8** (1956) 373.

[13] H. Hartmann und H. H. Kruse, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 9.

[14] H. Hartmann und C. Furlani, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 162.

[15] H. Hartmann, C. Furlani und A. Bürger, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 62.

[16] H. Hartmann und H. L. Schläfer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **6** (1956) 648.

[17] H. Hartmann, H. L. Schläfer und K. H. Hansen, Z. anorg. allgem. Chem. **284** (1956) 153.

[18] H. Hartmann, H. L. Schläfer und K. H. Hansen, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

[19] J. Bjerrum, C. J. Ballhausen und Chr. Klixbüll Jørgensen, Acta chem. scand. **8** (1954) 1275.

[20] C. J. Ballhausen, Matematisk-fysishe Meddeleser **29**, [4] (1954) 1.

[21] S. Kato, Sc. Papers of the Inst. of phys. and chem. Res. **13** (1930) 49 (Japan).

[22] Th. Dreisch und O. Kallscheuer, Z. physik. Chem., Abt. B **45** (1939) 19.

[23] B. Tsuchida, Bericht von R. Tsuchida bei der Japan. Chem. Ges. 1954 (vgl. 3) S. 769.

gemacht wurden und somit die Frage der Zuordnung der Absorptionsspektren zu bestimmten Komplexionen problematisch ist. Die Handhabung von Chrom-II-Lösungen wird durch die sehr leichte Oxydierbarkeit auch unter Inertgasatmosphäre (Red-Oxpotential Cr^{II}/Cr^{III} $-0{,}41$ Volt) sehr erschwert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Absorptionseigenschaften einiger definierter oktaedrischer Komplexionen des II-wertigen Chroms zu ermitteln und zu prüfen, ob die eine nach der Theorie zu erwartende schwache langwellige Bande zu beobachten ist.

B. Experimenteller Teil

1. Präparatives. Darstellung von wasserfreiem $CrCl_2$

$CrCl_2$ wurde aus wasserfreiem $CrCl_3$ durch Reduktion mit H_2 bei Gegenwart von HCl nach bekannten Verfahren[24, 25, 26] dargestellt.

Sublimiertes $CrCl_3$ (Riedel de Haen) wird zunächst mit $4n$ HCl 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren von der tiefgefärbten Lösung wird mit dest. H_2O, CH_3OH und anschließend mit Äther gewaschen und im Vakuum (10^{-3} Torr) bei 200 °C unter N_2-Atmosphäre getrocknet.

Nur mit derartig vorbehandeltem $CrCl_3$ konnten wir analysenreines $CrCl_2$ erhalten. Bei Verwendung von nichtvorbehandeltem $CrCl_3$ erhielten wir stets Produkte, die einen um ca. 5,6% zu niedrigen Chrom- und einen um ca. 5,5% zu niedrigen Chlorgehalt aufwiesen. Diese unreinen Präparate zeigten eine graugrünliche Färbung. Analysen des handelsüblichen $CrCl_3$ ergaben ebenfalls zu niedrige Chrom- und Chlorgehalte. Wir vermuten, daß im $CrCl_3$ gewisse Anteile sehr fest gebundenen Hydratwassers enthalten sind, die sich allein durch Ausheizen nicht entfernen lassen.

Durch Hochvakuumsublimation läßt sich aus dem mit unvorbehandeltem $CrCl_3$ gewonnenen unreinen Produkt rein weißes nadeliges $CrCl_2$ erhalten.

Die Reduktion des vorbehandelten $CrCl_3$ wurde mit hochgereinigtem H_2 bei Gegenwart von gereinigtem Chlorwasserstoff bei 525 °C durchgeführt. Die verwendeten Gase hatten eine Strömungsgeschwindigkeit von je 50 cm³/min; die Reaktionszeit betrug 10 Stunden. Wichtig ist, $CrCl_3$ so in das Reaktionsgefäß (Abb. 1) einzufüllen, daß eine möglichst große Angriffsfläche für die Reaktion zur Verfügung steht. Es ist zweckmäßig, $CrCl_3$ vorher feinst zu mörsern. Vor Beginn der Reaktion wurde das Reaktionsgefäß 10 Stunden bei 120 °C ausgeheizt und dabei mit trockenem Stickstoff durchspült, um Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Die Reaktion setzt bei ca. 480 °C ein, indem sich zunächst kleine helle Zellen bilden. Das Reaktionsprodukt zeigt eine Thermochromie. Es ist bei der Reaktionstemperatur gelb und wird nach dem Erkalten weiß bis schwach hellgrau.

[24] A. Moberg, J. prakt. Chem. **29** (1843) 175.

[25] K. Jellinek und R. Koop, Z. physik. Chem., Abt. A **145** (1929) 311.

[26] Fr. Hein und I. Wintner-Hölder, Z. anorg. allgem. Chem. **201** (1954) 314.

Nach beendeter Reduktion wurde bei 100 °C 24 Stunden mit N_2 gespült und nach Abkühlen abgefüllt.

Die Konstruktion des Reaktionsgefäßes geht aus Abb. 1 hervor. Es ist mit 2 Abfüllarmen versehen, von denen nur einer gezeichnet ist. Der Rohrteil R und das Einleitungsrohr S wurden aus Supremaxglas angefertigt. Durch Drehen des Gefäßes um den Schliff B und die PVC-Schlauchtüllen P_1 und P_2 wird das Präparat in die Kugel A des Abfüllarmes gebracht, der nach Schließen der Hähne D_1 und D_2 abgenommen werden kann. Infolge der Glasspiralen Sp

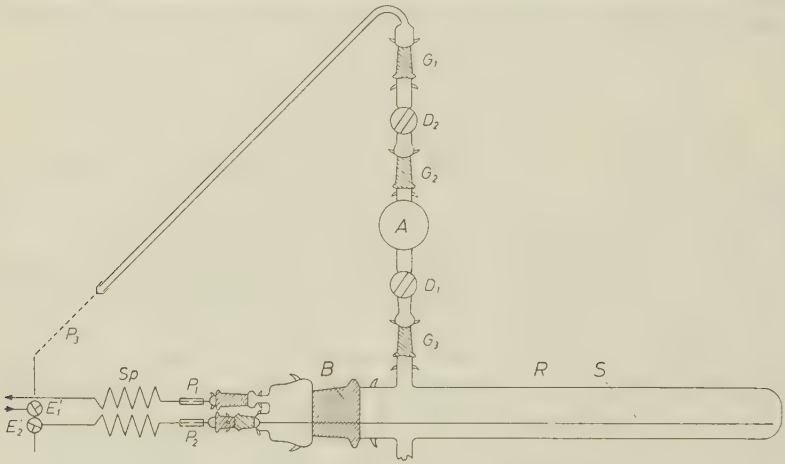


Abb. 1. Reaktionsgefäß mit Abfüllarm

und der PVC-Schlauchtüllen P_1 und P_2 ist das Gefäß leicht beweglich, so daß der Rohrteil R bis zu einem Winkel von ca. 50° zur Abfüllung angehoben werden kann.

Aus dem Abfüllarm wurde das Produkt unter gereinigtem CO_2 in ein geeignetes Vorratsgefäß abgefüllt.

Zur *Analyse* wurde wie folgt verfahren: Chlor wurde wie üblich als $AgCl$ bestimmt, Gesamt-Chrom nach Oxydation mit H_2O_2 als $BaCrO_4$. Der Chrom-II-Gehalt wurde durch Lösen in 5 % Eisen-III-ammonalaunlösung und Titration des gebildeten Fe^{II} mit Cerisulfat in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Ferroin als Indikator ermittelt. Die Reduktionswerte entsprechen innerhalb der Fehlergrenze den gravimetrisch bestimmten Werten für Gesamt-Cr.

Tabelle 1

	Cl	Cr	Cl/Cr
ber.	57,69	42,31	1,36
gef.	57,29	42,27	1,35
	57,44	42,42	1,35
	57,64	42,05	1,37

Das erhaltene Produkt ist weiß (bis schwach hellgrau), sehr voluminös und vollkommen wasserlöslich.

Die verwendeten *Gase* (H_2, N_2, CO_2, HCl) mußten *extrem* von O_2 und Spuren H_2O gereinigt werden. Dies geschah in einer gesonderten Anlage nach den üblichen bekannten Verfahren.

2. Reinigung der Lösungsmittel

Die als Lösungsmittel verwendeten Alkohole (CH_3OH p. a. und C_2H_5OH p. a. Riedel de Haen) wurden chemisch getrocknet und zur Befreiung von ähnlich

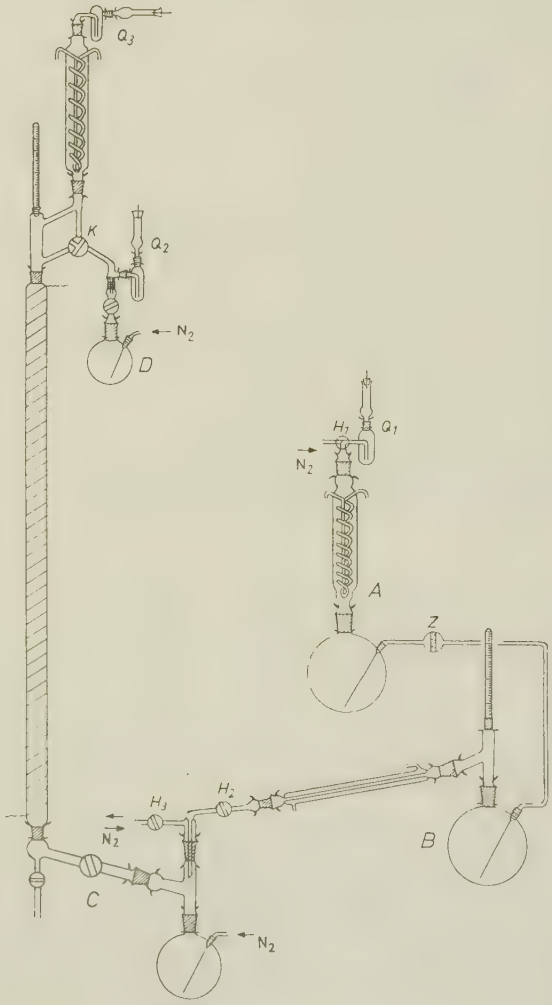


Abb. 2. Destillationsapparatur

siedenden Verunreinigungen und von gelöstem Sauerstoff in einer Kolonne unter strömendem gereinigtem Stickstoff fraktioniert.

Die in Abb. 2 skizzierte Apparatur hat sich zur Reinigung von niederen Alkoholen für spektrophotometrische Zwecke gut bewährt. In den Teilen *A* und *B* wird die chemische, im Teil *C* die physikalische Reinigung vorgenommen. Die gereinigten Alkohole werden bei *D* abgezogen. Die Apparatur wird von höchstgereinigtem N_2 durchströmt, wobei an drei Entlüftungsstellen *Q* Quecksilberventile, die nach außen mit $CaCl_2$-Rohren versehen sind, für einen leichten Überdruck sorgen. Es wurden für diese Apparatur nur Hochvakuumhähne und -Schliffe verwendet, so daß beim Ersetzen der *Hg*-Ventile durch geeignete Kapillaren im Vakuum gearbeitet werden kann. Die Feindestillationskolonne ist mit einem elektrischen Heizmantel versehen, der auf die gewünschte Betriebstemperatur eingestellt werden kann. Sie ist 150 cm lang (Durchmesser 5,5 cm), mit Glasperlen (2 mm ⌀) gefüllt und besitzt etwa 16 bis 18 theoretische Böden. Es wurde bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 10 bis 1 : 25 destilliert.

Die chemische Reinigung erstreckte sich nur auf eine Vortrocknung der Alkohole[27], da bei den verwendeten p. a.-Produkten keine oxydierenden und reduzierenden Bestandteile vorhanden sind.

CH_3OH wird im Teil *A* mit entfetteten *Mg*-Spänen, die durch Zusatz von einigen Tropfen *Hg* aktiviert werden, zur Reaktion gebracht. Dabei wird zunächst stark gekühlt und späterhin einige Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wird unter Stickstoff über die Glasfritte *Z* nach *B* übergedrückt, sodann in *C* eindestilliert, wobei das letzte Fünftel verworfen wird. Nun erfolgt die Weiterverarbeitung in der Feindestillationskolonne.

C_2H_5OH wird zur Trocknung im Teil *A* mit *Al*-Amalgam unter kräftigem Durchleiten von N_2 12 Tage stehen gelassen und, ohne am Rückfluß zu kochen, wie bei CH_3OH beschrieben weiterverarbeitet.

In Tab. 2 sind die Siedepunkte, Brechungsindices sowie Wassergehalte (bestimmt nach der Methode von Karl Fischer) angegeben.

Tabelle 2

CH_3OH	64,9	1,3294	0,005
C_2H_5OH	78,1	1,3615	0,004
	$K_{p_{760}}$ in °C	n_D^{22}	H_2O in g/Ltr.

3. Ansetzen der Lösungen für die spektrophotometrischen Untersuchungen

a) Saure wäßrige Chrom-II-Lösungen

Lösungen bekannter $K_2Cr_2O_7$-Konzentration in *HCl* p. a. und H_2SO_4 p. a. verschiedener Normalität wurden durch Schütteln mit *Zn*-Amalgam[28] zur II-wertigen Stufe reduziert. Zubereitung und Handhabung dieser Lösungen erfolgte in der in Abb. 3 gezeichneten Apparatur unter gereinigtem H_2.

[27] M. Pestemer, Z. angew. Chem. **63** (1951) 118.

[28] G. Brauer, Handbuch der präpar. anorg. Chemie (1954) S. 1395.

Wäßrige saure Bichromatlösungen werden zusammen mit 2- bis 3-prozentigem *Zn*-Amalgam durch den seitlichen Tubus in das Gefäß *C* (Abb. 3) gebracht. Über den Hahn H_4 wird das Gefäß durch fünfmaliges wechselseitiges Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff luftfrei gemacht. Nun wird solange geschüttelt, bis die Lösungsfarbe von grün nach rein hellblau umgeschlagen ist. Gefäß *C* wird dann mit dem Schliff S_1 an die Abfüllapparatur gesetzt, die in der oben beschriebenen Weise mit Wasserstoff gefüllt wird. Über den Hahn H_8 wird nun ein Unterdruck erzeugt. Durch Drehen des Gefäßes *C* um den Schliff S_1 und Öffnen des Hahnes H_4 wird die Lösung durch die Glasfritte *G* in das

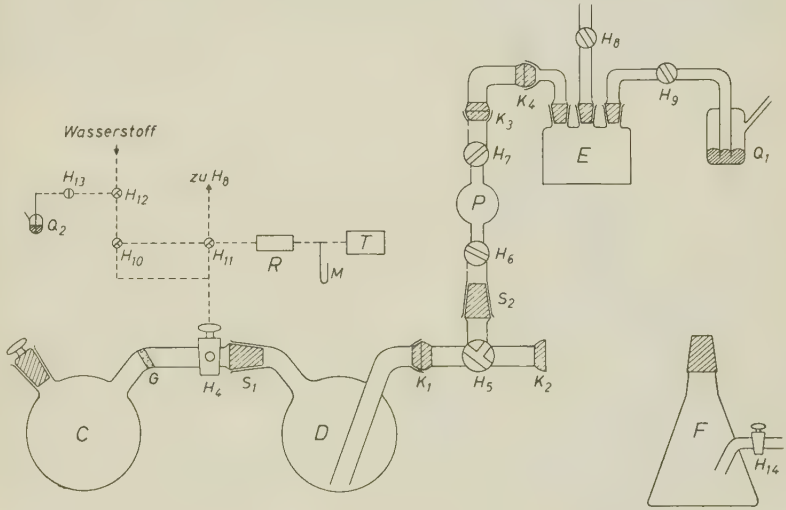


Abb. 3. Apparatur zur Handhabung von *Cr*-II-Lösungen

Gefäß *D* filtriert. Sie kann nunmehr über den Kugelschliff K_2 in die Quarzküvette (Abb. 5) abgefüllt werden. Ein anderer Teil der Lösung wird in die Pipette *P*, deren Volumen vorher durch Auswägen mit *Hg* bestimmt wurde, zur analytischen Bestimmung des Reduktionswertes gedrückt. Bei geschlossenen Hähnen H_6 und H_7 wird die gefüllte Pipette aus der Apparatur entnommen und auf den seitlich tubulierten Erlenmeyer-Kolben *F*, der mit schwefelsaurer Eisen-II-ammonalaunlösung gefüllt ist, gesetzt. Der Kolben wird über H_{14} mit Wasserstoffgas gefüllt. Nun wird H_6 geöffnet und die Bestimmung des Reduktionswertes vorgenommen.

Die Verwendung von Kugelschliffen erwies sich zur besseren Handhabung der Apparatur sehr nützlich. Über die Hähne H_{10} und H_{11} kann die Apparatur wechselseitig über ein P_2O_5-Rohr *R* mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert oder mit gereinigtem Wasserstoff beschickt werden. An den Entlüftungsstellen sind *Hg*-Ventile angebracht, so daß in der Apparatur ein ständiger Überdruck an H_2 aufrecht erhalten werden kann. Die Druckverhältnisse werden durch das Manometer *M* angezeigt.

Die Reduktionswerte der Chrom-II-Lösungen betrugen innerhalb der Fehlergrenze 100%.

Bei der Reduktion von 0,10 molaren Lösungen konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

Mit Zunahme der Säurekonzentration wuchs die Reduktionsgeschwindigkeit und die bei der Reduktion auftretende Erwärmung. Die Reduktionsgeschwindigkeiten in salz- und schwefelsauren Lösungen gleicher Acidität verhielten sich ungefähr wie 10 : 1. In HCl-sauren Lösungen konnte nur oberhalb von 1 n HCl reduziert werden. Bei 11,9 n HCl war es notwendig, sehr schnell zu arbeiten, da das Zn-Amalgam bei der hohen Säurekonzentration stark angegriffen wird. Aus Löslichkeitsgründen war eine Reduktion oberhalb 15 n H_2SO_4 nicht möglich.

Bei Temperaturänderungen (Bereich 10 bis 100°C) zeigten die salzsauren Chrom-II-Lösungen im Bereich 1,5 bis 11,9 n HCl keinerlei visuelle Farbänderungen.

b) Lösungen von $CrCl_2$ in absoluten Alkoholen

Zur Herstellung der alkoholischen wasserfreien Lösungen von $CrCl_2$ wurde das Chrom-II-chlorid mit einer besonders konstruierten Abfüllspinne unter gereinigtem CO_2 aus dem Vorratsgefäß in am Ende zu kleinen Kugeln aufgeblasene Glasröhrchen von 2 mm lichter Weite gefüllt und abgeschmolzen. An der Abschmelzstelle tritt ein rotvioletter Spiegel auf, der durch Oxydation geringer Mengen $CrCl_2$ zustande kommt, die an der Wandung der Röhrchen beim Abfüllen haften bleiben. Die so erhaltenen dünnwandigen mit $CrCl_2$ gefüllten Glaskugeln werden in einem zweifach tubulierten Kolben A (Abb. 4), in dem die notwendige Menge Alkohol enthalten ist, gebracht. An den Kugelschliff K wird die Küvette mit dem Aufsatz B (Abb. 5) angesetzt. Durch wiederholtes Evakuieren und Spülen mit H_2 wird das gesamte System luftfrei gemacht und anschließend die Ampulle mit dem Stempel S zertrümmert und die Lösung in die Küvette gebracht.

Wasserfreies $CrCl_2$ löst sich in wasserfreiem CH_3OH und C_2H_5OH bei Abwesenheit von Sauerstoff mit hellblauer Farbe.

Zur Bestimmung des Reduktionswertes kann man den Kugelschliff K des Kolbens A (Abb. 4) an K_1 der Abfüllapparatur (Abb. 3) ansetzen und die Lösung mit der Pipette P entnehmen.

4. Küvetten

Es wurden besonders konstruierte Quarzküvetten von 1 und 4 cm Schichtdicke verwendet, die ein Arbeiten unter Inertgasatmosphäre gestatten. Ihre Konstruktion geht aus Abb. 5 hervor.

5. Absorptionsspektren

Die Spektren wurden mit einem Unicam-Quarzspektrophotometer S.P. 500 der Firma Arbury Works Cambridge aufgenommen.

a) Cr-II in salz- und schwefelsauren Lösungen verschiedener Acidität

Die Resultate der spektrophotometrischen Untersuchung von sauren Cr-II-Lösungen der Konzentrationen 0,10 bis 0,20 mol/Ltr

verschiedener Acidität sind in Tab. 3 und den Abb. 6, 7 und 8 angegeben.

Einfüllen und Darstellung der Lösungen erfolgte unter gereinigtem Wasserstoff (vgl. 3a). In den Küvetten befand sich stets *Zn*-Amalgam als Bodenkörper. Die in dieser Weise in abgeschlossenen Küvetten unter H_2 aufbewahrten hellblauen Lösungen zeigten auch über mehrere Wochen keine Veränderung der Extinktionswerte. Das BEERsche Gesetz gilt innerhalb der Meßgenauigkeit im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,20 mol/Ltr.

Aus Tab. 3 und Abb. 6 ist ersichtlich, daß mit zunehmender *HCl*-Konzentration (1,5 bis 11,9 *n HCl*) eine Rotverschiebung der schwachen

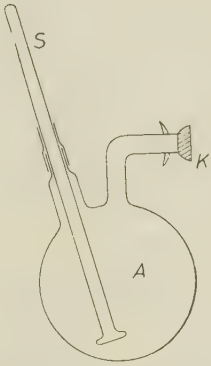


Abb. 4. Kolben zur Darstellung alkoholischer *Cr*-II-Lösungen

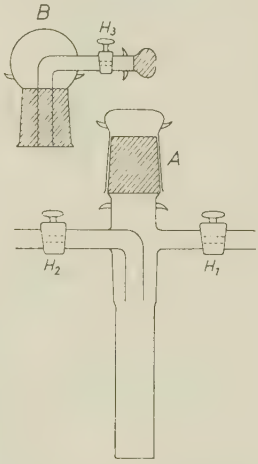


Abb. 5. Quarzküvette

langwelligen Bande in Verbindung mit einer Intensitätserhöhung beobachtet wird. (Rotverschiebung des Maximums $\Delta\tilde{\nu}_{max} \sim 1{,}54 \cdot 10^3\ cm^{-1}$, Intensitätszunahme $\Delta \log \varepsilon_{max} \sim 0{,}507$). Ferner findet man eine Rotverschiebung des UV-Anstieges mit zunehmender *HCl*-Konzentration.

Durch Zusatz von *LiCl* zu einer 1,5 *n HCl*-Lösung konnte gezeigt werden, daß die Änderungen im Spektrum auf die Änderung der Cl^--Konzentration zurückzuführen sind. Die Spektren in 3 *n* und 5 *n HCl* sind mit denjenigen identisch, die man beobachtet, wenn man dieselbe Cl^--Konzentration durch Zugabe von *LiCl* zu einer 1,5 *n HCl*-Lösung erzeugt.

Aus Löslichkeitsgründen kann bei schwefelsauren *Cr*-II-Lösungen nur im Konzentrationsbereich von 1,5 bis 15 *n* H_2SO_4 gearbeitet werden. Qualitativ beobachtet man (Tab. 3 und Abb. 7) entsprechendes wie

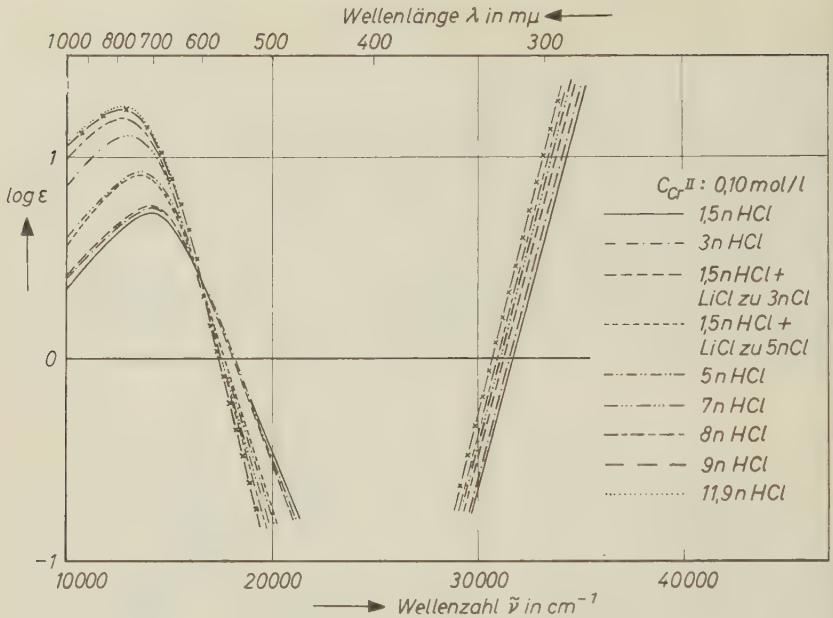


Abb. 6. Absorptionsspektren wäßriger *Cr*-II-Lösungen verschiedener *HCl*- Konzentration

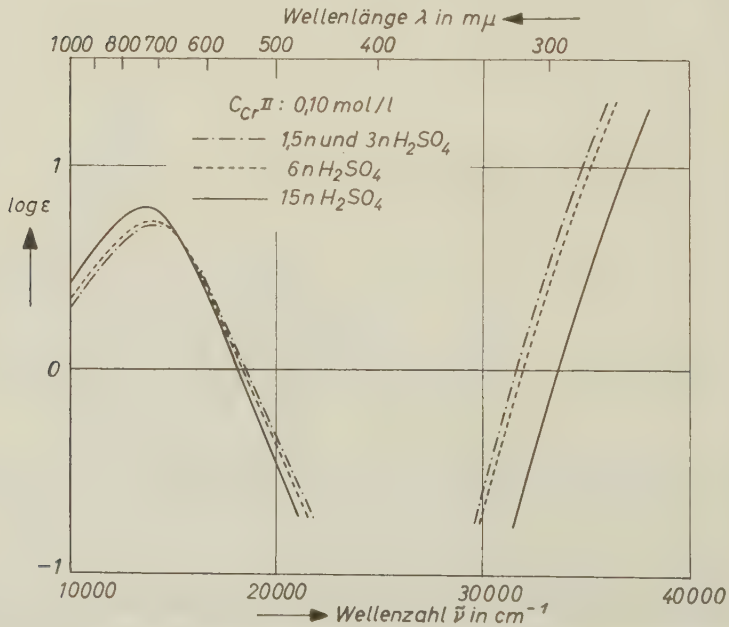


Abb. 7. *Cr*-II in wäßrigen Lösungen verschiedener H_2SO_4-Konzentration

bei den salzsauren Lösungen, lediglich die Verschiebung des UV-Anstieges mit zunehmender Acidität geht hier in der umgekehrten Richtung wie bei salzsauren Lösungen.

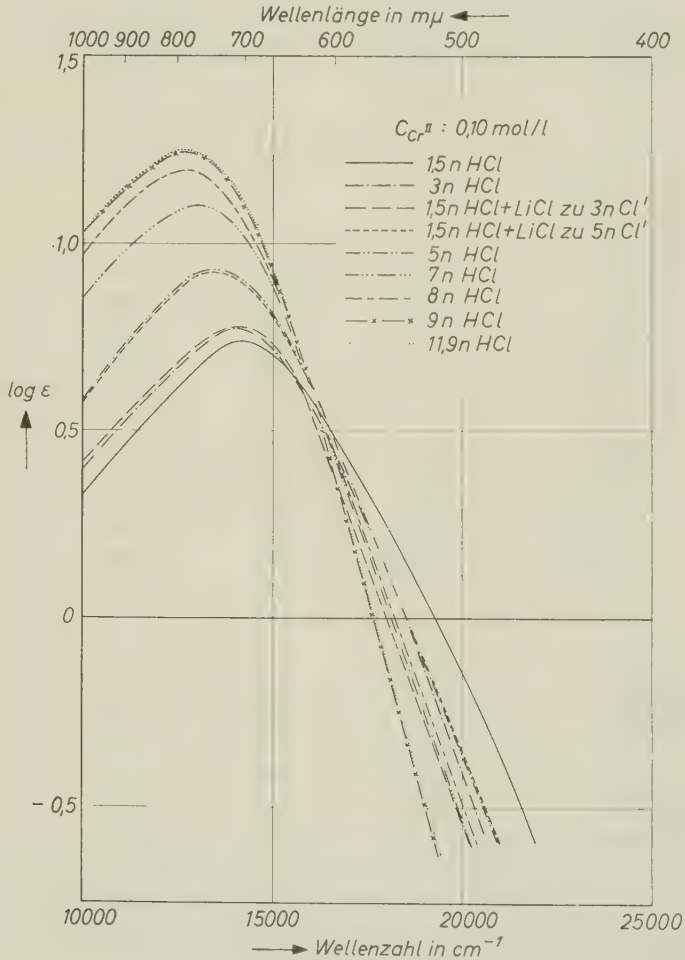


Abb. 8. Chrom-(II) in salzsaurer Lösung

Die bei verschiedenem Säuregehalt gemessenen Extinktionskurven besitzen nicht, wie in Abb. 6 und 7 infolge des kleinen Maßstabes vorgetäuscht wird, einen gemeinsamen Schnittpunkt (Isosbestischer Punkt). Abb. 8 zeigt in größerem Maßstab die Verhältnisse bei den salzsauren Lösungen.

Tabelle 3

Cr-II in	Konz. in mol/l	Bandenmax. in λ_{max}[mμ] ± 2mμ	Bandenmax. in $\bar{\nu}_{max}$ [cm⁻¹] ± 5 cm⁻¹	log ε_{max} ± 0,001
1,5 *n HCl*	0,10	708	14120	0,743
3 *n HCl*	0,10	710	14080	0,758
3 *n HCl*	0,15	710	14080	0,746
3 *n HCl*	0,20	710	14080	0,750
1,5 *n HCl* u. *LiCl zu 3 n* Cl^-	0,10	712	14040	0,760
5 *n HCl*	0,10	738	13550	0,929
1,5 *n HCl* u. *LiCl* zu 5 *n* Cl^-	0,10	738	13550	0,914
7 *n HCl*	0,10	765	13220	1,098
8 *n HCl*	0,10	780	12820	1,194
9 *n HCl*	0,10	790	12650	1,244
11,9 *n HCl*	0,10	795	12570	1,250
1,5 *n* H_2SO_4	0,10	710	14080	0,693
3 *n* H_2SO_4	0,10	712	14040	0,710
3 *n* H_2SO_4	0,15	712	14040	0,701
3 *n* H_2SO_4	0,20	712	14040	0,716
6 *n* H_2SO_4	0,10	720	13880	0,734
15 *n* H_2SO_4	0,10	740	13510	0,799
$CrCl_2$ in				
CH_3OH	0,05	782	12780	1,128
CH_3OH	0,10	782	12780	1,128
C_2H_5OH	0,05	798	12530	1,398
C_2H_5OH	0,10	798	12530	1,401

b) Wasserfreies $CrCl_2$ in absolutem CH_3OH und C_2H_5OH

Die Absorptionsspektren von wasserfreiem $CrCl_2$ in absolutem sauerstofffreiem CH_3OH und C_2H_5OH sind in Tab. 3 und der Abb. 13 enthalten.

Abb. 9 zeigt das Spektrum einer teilweise oxydierten äthanolischen Lösung. In Abb. 10 und 11 sind als Beispiele Spektren dargestellt, wie wir sie normalerweise bei Verwendung der in 3b angegebenen Arbeitsweise erhalten konnten.

Dabei machen sich geringe Spuren von Chrom-III, die beim Abfüllen von $CrCl_2$ aus dem Vorratsgefäß in die Ampullen (vgl. 3b) beim Abschmelzen ent-

stehen, durch eine Bande bei 460 bis 470 mμ bemerkbar. Analytisch sind diese geringen Chrom-III-Gehalte nicht mehr zu erfassen. Die Reduktionswerte entsprechen innerhalb der Fehlergrenze den Werten für Gesamtchrom. Man kann somit diese Bande, die, wie aus dem Vergleich mit den Spektren von $CrCl_3$ in CH_3OH und C_2H_5OH (Abb. 12) klar hervorgeht, der Bande II des Cr^{3+} in alkoholischen Lösungen entspricht, als empfindliche Kontrolle für den Oxydationsgrad der Lösungen verwenden.

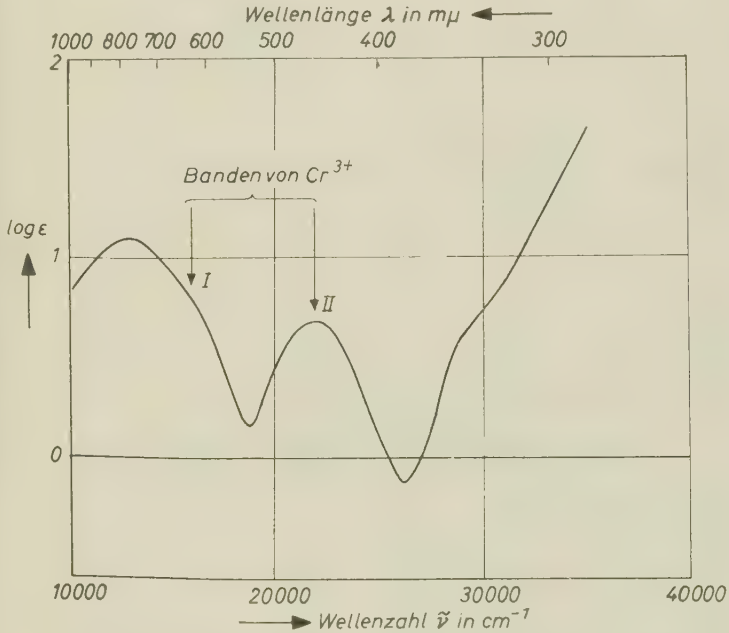


Abb. 9. Wasserfr. $CrCl_2$ in absol. C_2H_5OH (teilweise oxydiert)

In Abb. 12 sind die Spektren von $CrCl_3$ ($c = 0{,}3$ bis $0{,}6$ mol/Ltr.) in absolutem Methanol und Äthanol angegeben (es wurde bei der Darstellung der Lösungen etwas Zn zugesetzt, um $CrCl_3$ in Lösung zu bringen). Die unter Berücksichtigung der Cr-III-Korrektur erhaltenen Spektren von $CrCl_2$ in CH_3OH und C_2H_5OH sind in Abb. 13 gezeichnet. Die langwellige schwache Bande ist beim C_2H_5OH geringfügig gegenüber CH_3OH nach Rot verschoben ($\Delta\, \bar{\nu}_{max} \sim 250\ cm^{-1}$) und etwas intensiver ($\Delta \log \varepsilon_{max} \sim 0{,}272$).

Die alkoholischen Lösungen von $CrCl_2$ sind unter H_2-Atmosphäre über längere Zeit beständig. Die Extinktionswerte bleiben über mehrere Wochen unverändert. Temperaturänderungen bis 50°C bewirken keinerlei Farbänderungen.

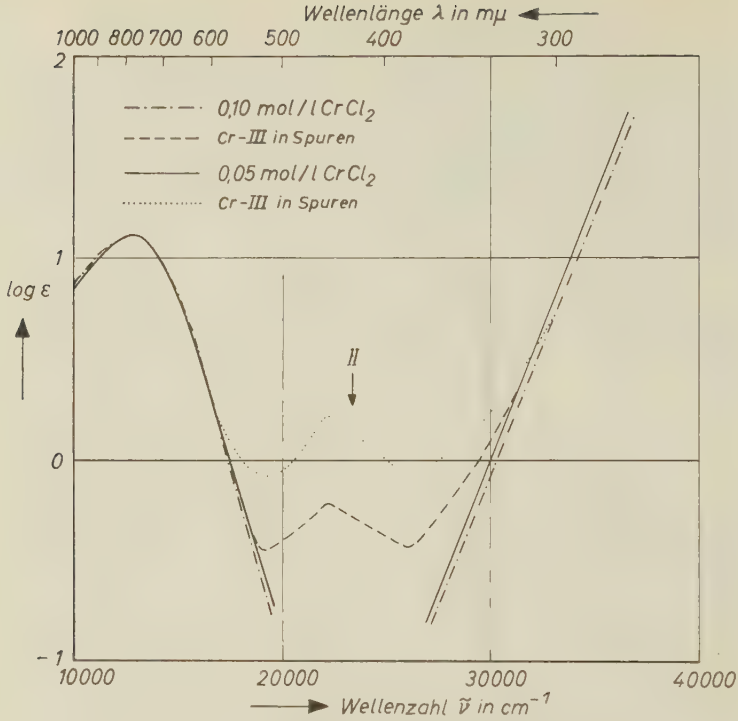


Abb. 10. Wasserfr. $CrCl_2$ in absol. CH_3OH

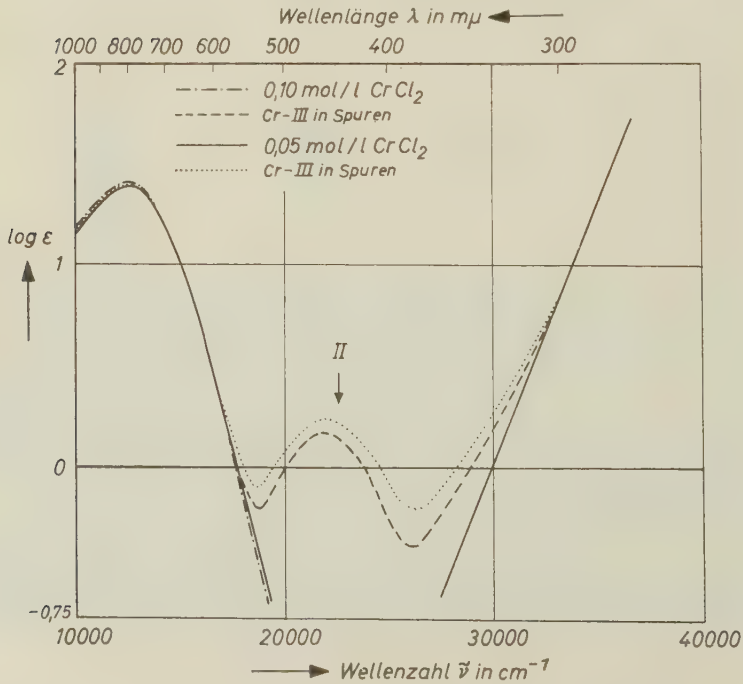


Abb. 11. Wasserfr. $CrCl_2$ in absol. C_2H_5OH

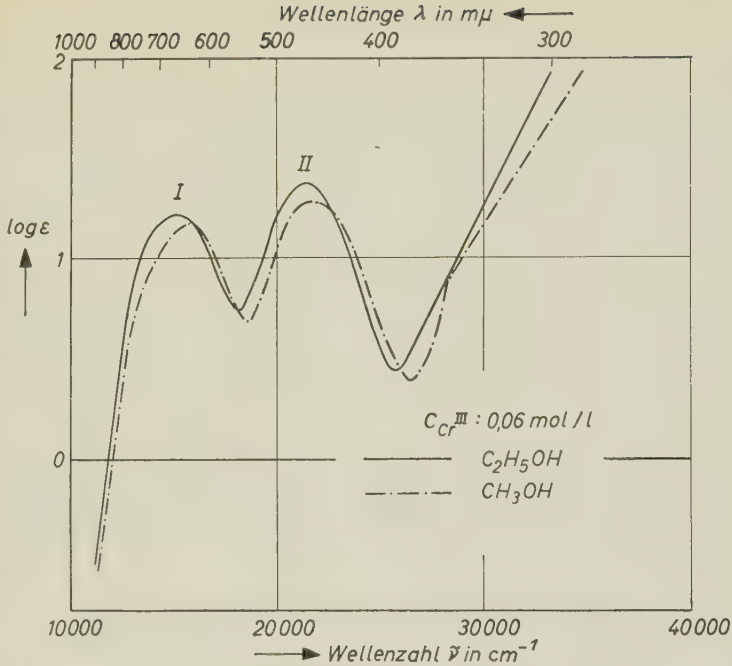


Abb. 12. Wasserfr. $CrCl_3$ in Alkoholen

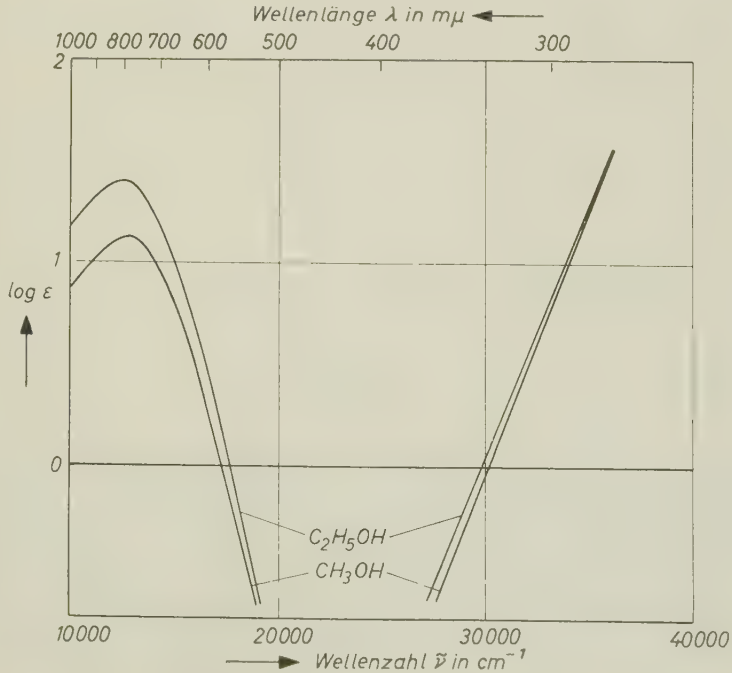


Abb. 13. Wasserfr. $CrCl_2$ in absol. Alkoholen $c_{Cr^{II}}$: 0,10 mol/l

Bei den alkoholischen Lösungen macht sich das für die Fettung der Hähne und Kugelschliffe der Abfüllapparatur und Küvetten verwendete Fett (Leybold Hochvakuumfett), das zum kleinen Teil gelöst wird, nicht störend bei den Untersuchungen bemerkbar. Wie durch Kontrolluntersuchungen gezeigt werden konnte, liegt seine Eigenabsorption bei ca. 230 bis 240 mμ, so daß die Spektren der alkoholischen Lösungen davon nicht beeinträchtigt werden.

C. Diskussion der Meßergebnisse

Absorptionsspektren von Komplexverbindungen des II-wertigen Chroms sind bereits von verschiedenen Autoren untersucht worden. Ein besonders einfaches Komplexion, das als weitgehend elektrostatisch aufzufassen ist, ist das Hexaquo-Ion $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$. Spektren salz- und schwefelsaurer wäßriger Chrom-II-Lösungen, die durch Reduktion von Chrom-III-chloridlösungen mit *Zn*-Amalgam erhalten wurden, hat S. Kato[21] gemessen. Dreisch und Kallscheuer[22] untersuchten salzsaure Chrom-III-chloridlösungen, die bei Luftausschluß mit *Zn* reduziert wurden. In Tab. 4 sind die Resultate dieser Messungen sowie einer neueren Untersuchung von R. Tsuchida[23] zusammengestellt.

Tabelle 4

Autor	Lösungsmittel	Konzentr. in mol/Ltr.	Art der Darstellung	Lage des UV-Anstieges in mμ	Maxima in mμ
Kato[21]	2 *n* *HCl*	0,2	*Cr*-III-chloridreduz. mit *Zn*-Amalgam CO_2-Atmosphäre	280	410 450 620–730
Dreisch u. Kallscheuer[22]	schwach *HCl*-sauer	0,5	dto. red. mit *Zn*; Luftausschluß	—	792 und Feinstruk. 838, 885, 936
Tsuchida[23]	—	—	Lösung von $CrSO_4 \cdot 7H_2O$	—	720 mμ (log ε = 0,8)

Aus Tab. 4 ersieht man, daß die Untersuchungsergebnisse einander widersprechen. Neben der Frage einer eventuell möglichen partiellen Oxydation (so dürften z. B. die Werte 410 und 450 mμ bei S. Kato auf Spuren von Cr^{3+} zurückzuführen sein, wie sich durch Vergleich mit dem Spektrum des $[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3$ in wäßriger Perchlorsäure ergibt) ist über den Lösungszustand in den einzelnen Arbeiten nichts gesagt. Daher erschien es wünschenswert, wäßrige salz- und schwefelsaure

Chrom-II-Lösungen, in denen man unter bestimmten Bedingungen eventuell Hexaquo-Chrom-II-Ionen erwarten kann, systematisch zu untersuchen.

Dreisch und Kallscheuer[22] nehmen in Anlehnung an Knight und Rich[29] in salzsauren Lösungen Chlorokomplexbildung an. Prud'Homme[30], McBain[31] sowie Knight und Rich[29] fanden in Analogie zu den bekannten Verhältnissen in wäßrigen salzsauren Chrom-III-chloridlösungen in wäßrigen Chrom-II-chloridlösungen unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur und Konzentration unterschiedliche Färbungen. In der Hitze und bei genügend hoher Konzentration sollen die Lösungen grün, in der Kälte und bei hinreichender Verdünnung blau gefärbt sein. In den grünen Lösungen, die sie auch beim Zusatz von $NaCl$ zu den blauen erhielten, nehmen Knight und Rich[29] Komplexbildung z. B. nach $[Cr^{II}Cl]^+$ an.

Aus wäßrigen Lösungen von $CrCl_2$ kann man ein blaues Tetrahydrat isolieren. Knight und Rich[29] fanden beim tensimetrischen Abbau des $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ verschiedene unterschiedlich gefärbte Hydrate, über deren Struktur nichts bekannt ist.

Wir haben, um die Verhältnisse in wäßrigen sauren Chrom-II-Lösungen nachzuprüfen, $K_2Cr_2O_7$ in salz- und schwefelsauren Lösungen verschiedener Acidität mit Zn-Amalgam reduziert und die erhaltenen Cr-II-Lösungen, die unter diesen Bedingungen stets hellblau gefärbt waren, spektrophotometrisch untersucht. Eine auch nur teilweise Oxydation, die sich sofort in einer Farbänderung nach grün bemerkbar macht und außerdem sehr empfindlich im Spektrum durch das Auftreten der Banden des Cr^{3+} zu beobachten ist, war bei unserer Arbeitsweise (vgl. B 3 a), bei der auch in den Meßküvetten stets Zn-Amalgam als Bodenkörper belassen wurde, völlig ausgeschlossen. Temperaturänderungen bis zu 100 °C bewirken keine Farbänderung. Auch bei hohen HCl-Konzentrationen (bis 11,9 n) blieben die Lösungen immer hellblau. Das Beersche Gesetz gilt im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,20 mol/Ltr Cr^{II}.

Bei den salz- und schwefelsauren Lösungen konstanter Cr-II-Konzentration beobachtet man, wie aus Tab. 2 und Abb. 6 und 7 zu sehen ist, eine Rotverschiebung und gleichzeitig Intensitätserhöhung der schwachen langwelligen Bande mit zunehmender Säurekonzentration. Daneben wird der UV-Anstieg bei den salzsauren Lösungen nach längeren, bei den schwefelsauren Lösungen nach kürzeren Wellen

[29] W. A. Knight und E. M. Rich, J. chem. Soc., London **99** (1911) 87.
[30] Prud'Homme, Bull. Soc. **59** (1889) 603.
[31] McBain, Dissertation Heidelberg 1910.

verschoben. Die Absorptionskurven der Lösungen verschiedener Acidität haben keinen gemeinsamen Schnittpunkt (vgl. Abb. 8). Daraus folgt, daß es sich um komplizierte Gleichgewichte zwischen mehreren absorbierenden Gebilden handeln muß[32].

Im Fall der salzsauren Lösungen konnte durch Zusatz von $LiCl$ gezeigt werden, daß die beobachteten spektralen Änderungen auf eine Änderung der Chlorionenkonzentration zurückgeführt werden können.

Über die Natur der absorbierenden Ionen läßt sich zunächst noch keine eindeutige Aussage machen. Eine stufenweise Chlorokomplexbildung mit zunehmender Chlorionenkonzentration im Sinne von $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_5Cl]^{+}$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$, . . . ist jedoch aus folgenden Gründen sehr wahrscheinlich:

a) Man beobachtet eine Intensitätserhöhung der schwachen langwelligen Bande. Nach Kl. Jørgensen[33] ist dies für Chlorokomplexbildung charakteristisch.

b) Dafür würde auch, wie man auf Grund der Theorie einsehen kann, die Rotverschiebung des Bandenmaximums sprechen.

c) Weiterhin ist die langwellige Verschiebung des UV-Anstieges so zu verstehen, wenn man die Vorstellungen über die Natur der hohen UV-Banden als Elektronenaffinitätsbanden zugrunde legt[10].

Bei schwefelsauren Lösungen scheinen die Verhältnisse komplizierter zu sein. Die Rotverschiebung und Intensitätserhöhung der langwelligen schwachen Bande lassen zwar eine Sulfatokomplexbildung vermuten, damit ist aber die kurzwellige Verschiebung des UV-Anstieges mit zunehmender Acidität nicht in Übereinstimmung. Eventuell überlagern sich hier bei geringer Schwefelsäurekonzentration Hydrolyseneffekte.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß in sauren Chrom-II-Lösungen komplizierte Stufengleichgewichte zwischen Ionen vorliegen, die jedenfalls keine oktaedrische Symmetrie wie das Hexaquo-Ion besitzen. Bemerkenswert ist, daß trotz niedriger Symmetrie der absorbierenden Ionen nur eine, etwas unsymmetrische, langwellige schwache Bande beobachtet wird. Die nach der Theorie zu erwartenden Termaufspaltungen beim Übergang vom oktaedrischen Komplexion zu niedriger symmetrischen Ionen, wie man sie z. B. bei Cr^{3+}-Kom-

[32] H. L. Schläfer und O. Kling, Z. angew. Chem. 68 (1956) 667.

[33] Chr. Klixbüll Jørgensen, Acta chem. scand. 9 (1955) 405.

plexen [34, 13] beobachtet, sind hier demnach so gering, daß sie sich im Spektrum nicht bemerkbar machen. Es ist bereits qualitativ einzusehen, daß bei Komplexen mit zweiwertigen Zentralionen die Aufspaltungseffekte infolge geringerer Stärke des Feldes im allgemeinen kleiner sein sollten, als bei Komplexionen mit dreiwertigen Zentralionen.

Die Untersuchungen an wäßrigen salz- und schwefelsauren Chrom-II-Lösungen zeigen, daß der Lösungszustand sehr unübersichtlich ist, so daß die Zuordnung der gemessenen Spektren zu bestimmten Ionen-Typen auf Schwierigkeiten stößt.

Wir haben daher die Absorptionsspektren von wasserfreiem $CrCl_2$ in absolutem mit N_2 gesättigtem Methanol und Äthanol untersucht. In diesen Alkoholen löst sich $CrCl_2$ mit hellblauer Farbe, wenn für quantitative Abwesenheit von O_2 gesorgt wird. Aus unseren Arbeiten über Alkoholatokomplexe des Ti^{3+} und V^{3+} [17, 8] war bekannt, daß in Lösungen der wasserfreien Chloride ($TiCl_3$ und VCl_3) in Alkoholen mit großer Wahrscheinlichkeit Hexalkoholatokomplexionen $[Me^{III}(alk)_6]^{3+}$ vorliegen. Aus derartigen Lösungen lassen sich kristallisierte Verbindungen $MeCl_3 \cdot 6alk$, alk = Isopropanol (bei Ti^{3+}) und CH_3OH (bei V^{3+}), gewinnen. Die Reduktionswerte alkoholischer Chrom-II-chloridlösungen entsprechen bei der angegebenen Arbeitsweise (vgl. B 3 b) stets der eingesetzten Menge $CrCl_2$ und bleiben bei Aufbewahrung der Lösungen in abgeschlossenen Gefäßen unter hochgereinigtem H_2 über längere Zeit (mehrere Wochen) unverändert. In diesem Zeitraum beobachtet man auch keinerlei Veränderungen des Absorptionsspektrums. Daraus folgt, daß $CrCl_2$ in Alkoholen nicht eine Aufsprengung der R-O-Bindung unter Oxydation bewirkt, wie dies von F. Hein [35] für $CrCl_2$ in Äthern angenommen wird. Ebenso ist eine Alkoholyse praktisch auszuschließen.

Bei Oxydation ändert sich die Farbe der Lösungen von hellblau über grünblau nach grün. Geringste Anteile Cr^{3+} machen sich spektrophotometrisch (vgl. Abb. 10 und 11) sofort bemerkbar.

Die Spektren Abb. 13 von $CrCl_2$ in CH_3OH und C_2H_5OH sind, abgesehen von geringfügigen Unterschieden der Intensität und des Maximums der schwachen langwelligen Bande, identisch. Wir nehmen

[34] M. Linhard und Mitarbeiter, Z. anorg. allgem. Chem. **266** (1951) 49; Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 20.

[35] F. Hein, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1418; F. Hein und H. Kraft, J. prakt. Chem. **154** (1940) 285.

an, daß diese Spektren Hexalkoholatokomplexionen $[Cr^{II}(alk)_6]^{2+}$ in Analogie zu Ti^{3+} und V^{3+} zuzuordnen sind.

Der UV-Anstieg der Alkoholatokomplexspektren Abb. 13 liegt praktisch an derselben Stelle wie die UV-Anstiege wäßriger salzsaurer Chrom-II-Lösungen (Abb. 6) niedriger *HCl*-Konzentration (1,5 bis 3 *n HCl*). Daraus geht hervor, daß bereits in Chrom-II-Lösungen geringer Salzsäurekonzentration in merklichem Umfang Chlorokomplexbildung vorhanden ist. Wären in solchen Lösungen Aquokomplexe die absorbierenden Bestandteile, so müßte die UV-Absorption wesentlich kurzwelliger als bei den Alkoholatokomplexen liegen, etwa entsprechend der Differenz der Ionisierungsenergien H_2O gegenüber Alkohol von 1,9 eV. Dies wird z. B. bei Vanadin-III-aquo- im Vergleich zu den Vanadin-III-alkoholatokomplexen beobachtet[8, 36].

Aus dem Vergleich der UV-Spektren der Alkoholatokomplexe mit den UV-Spektren der wäßrigen salzsauren Lösungen geht eindeutig hervor, daß in den salzsauren Lösungen Chlorokomplexbildung mit zunehmender *HCl*-Konzentration stattfindet. Die Lösungsfarbe ist aber immer hellblau, während die Autoren der eingangs erwähnten Arbeiten[29, 30, 31] Chlorokomplexen des II-wertigen Chroms eine grüne Farbe zuschreiben. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese grüne Färbung durch teilweise Oxydation zu Cr^{3+} verursacht wurde.

Als geeignet für eine Prüfung der Aussagen der Theorie erweisen sich die in Abb. 13 dargestellten Spektren der Hexalkoholatokomplexionen des II-wertigen Chroms. Sie zeigen in Übereinstimmung mit der elektrostatischen Theorie eine langwellige schwache Bande.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main

[36] H. Hartmann, Z. Naturforschg. 6a (1951) 781.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 297—307 (1957)

Bestimmung der Bildungsenthalpie von Titantetrabromid

Von

H. L. Schläfer und H. H. Schmidtke

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. 12. 56)

Die Normalbildungsenthalpie für festes Titantetrabromid wurde durch Kalorimetrierung der Reaktion

$$Ti + 2\,Br_2 \rightarrow TiBr_4$$

zu

$$H^\circ_{298} = -\ 147{,}9 \pm 0{,}3 \text{ kcal/mol ermittelt.}$$

Es wird ein einfaches Verfahren angegeben um $TiBr_4$ nach dieser Reaktion darzustellen.

Im Laufe der letzten Jahre haben das Titan und seine Verbindungen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Zuverlässige thermochemische Daten für Titanhalogenide sind insbesondere für die Bromide bisher nicht bekannt. Für die Normalbildungsenthalpie von $TiBr_4$ ist in der Literatur lediglich ein von Brewer[1] abgeschätzter Wert von $-$ 155 kcal/mol zu finden.

Auf der Suche nach einem geeigneten Verfahren zur Darstellung von Titan-(IV)-bromid fanden wir eine einfache, in der Literatur in dieser Form bisher nicht angegebene Methode aus den Elementen. Gibt man Titanspäne zu überschüssigem flüssigem Brom, so erfolgt bei Temperaturen $> 35\,^\circ$C eine lebhafte Reaktion unter Feuererscheinungen. Das Verfahren erwies sich außerdem als geeignet, durch Kalorimetrierung dieser Reaktion die Bildungswärme von $TiBr_4$ zu bestimmen. Um sicher oberhalb des Schmelzpunktes von $TiBr_4$ zu liegen, der nur innerhalb gewisser Grenzen (37 bis 39,5 °C) bekannt

[1] F. D. Rossini, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties circ. 500 (National Bureau of Standards, Washington) United States Government Printing Office, Washington, D. C. (1952) S. 306.

ist[2], wurden die Versuche bei 42 °C durchgeführt. Damit ist es ausgeschlossen, daß die auftretenden Wärmetönungen durch die eventuell darin enthaltene Schmelzwärme verfälscht werden.

Aus der bei der Umsetzung von Titan mit Brom resultierenden Reaktionswärme W, der außerdem zu bestimmenden Wärmetönung W_1 bei Mischung des bei 42 °C flüssigen Titantetrabromids mit Brom, der Schmelzwärme W_2 des $TiBr_4$ und den spez. Wärmen der beteiligten Stoffe, aus denen man ein Wärmekorrekturglied W_3 ermitteln kann, das die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung berücksichtigt, läßt sich die Normalbildungsenthalpie des festen $TiBr_4$ nach

$$H^{\circ}_{298} = W - W_1 - W_2 - W_3 \qquad (1)$$

berechnen.

Experimenteller Teil

1. Verwendete Substanzen

a) Titan. Die Vorversuche wurden mit japanischem Titanschwamm, sog. Osaka-Titan (Korngröße bis 3 mm), durchgeführt. Als hauptsächliche Verunreinigungen waren angegeben:

Magnesium	0,021%
Eisen	0,025%
Silicium	0,01 %
Kohlenstoff	0,01 %
Chlor	0,025%
Wasserstoff	0,001%
Sauerstoff	0,03 %
Stickstoff	0,005%
Wasser	0,008%

Die Hauptversuche wurden mit van Arkel-Titan unternommen.

b) $TiBr_4$. Das zur Bestimmung der Mischungswärme mit Brom benötigte $TiBr_4$ wurde wie folgt dargestellt: In einem Glaskolben werden zu Brom, das in drei- bis vierfachem Überschuß vorgelegt ist, bei 30 bis 40 °C portionsweise Titanspäne unter gutem Schütteln und nach Anspringen der Reaktion unter äußerer Kühlung mit Wasser eingetragen. Das Titan setzt sich mit leuchtend roter Feuererscheinung quantitativ zu $TiBr_4$ um, das in überschüssigem Brom gelöst ist. Zunächst wird das überschüssige Brom durch Abpumpen an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Sodann wird im Schwertkolben unter CO_2-Atmosphäre (gereinigtes trockenes Kohlendioxyd) zweimal über Kupferspäne destilliert.

c) Brom. Brom p. a. der Firma Merck wurde vor jedem Versuch zweimal im Vakuum destilliert.

---

[2] Gmelin, Handbuch, Bd. 41. Titan S. 327. Autoren: Lister, Sutton (1941), Fritsch (1943).

2. Das Reaktionsgefäß

Abb. 1 zeigt das Reaktionsgefäß. Nach der Füllung mit Brom und Titan (vgl. 4) werden beide Teile *A* und *B* des Gefäßes bei *a* und *d* abgeschmolzen. Durch Drehen des Griffes *b*, der aus dem Kalorimeter herausragt, um seine Achse wird bei *c* der Dorn abgesprengt. Das Brom, das unter seinem eigenen Dampfdruck steht, wird dann in den evakuierten Teil *A* des Reaktionsgefäßes gedrückt. Die Bestimmung der Mischungswärme W_1 geschieht in einem gleichartigen Gefäß, nur daß sich statt Titan im Teil A $TiBr_4$ befindet.

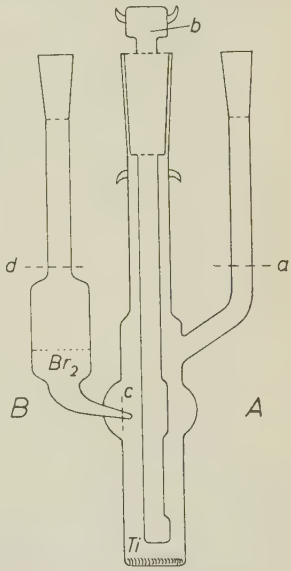


Abb. 1. Reaktionsgefäß

Bei der Bestimmung der Reaktionswärme *W* treten starke lokale Erwärmungen im Gefäß auf, da die Titanstückchen als rotleuchtende Bällchen auf dem Brom hin- und hereilen, wie etwa Natrium auf Wasser. Dabei kann es zum Haften an der Wandung kommen, was ein Schmelzen des Gefäßmaterials an dieser Stelle zur Folge hat. Solche Einbrände wurden sogar bei einem aus Quarzglas gefertigten Reaktionsgefäß beobachtet, allerdings nur etwa bis zu ca. 0,2% der Einwaage an Titan. Die Einbrände lassen sich bei Quarzglas vollkommen, bei Pyrexglas als Gefäßmaterial fast vollkommen dadurch vermeiden, daß man in den Teil *A* zu dem Titan einige Quarzperlen gibt. Diese verhindern bei zeitweiligem Schütteln des Reaktionsgefäßes während der Kalorimetrierung ein Anhaften des Titans an der Wandung.

Die Versuchsergebnisse (vgl. 7) zeigen, daß die geringen Einbrände, die bei Versuchen mit aus Pyrexglas angefertigten Gefäßen gegenüber den Versuchen mit Gefäßen aus Quarzglas auftreten, einen Fehler verursachen, der innerhalb der Meßgenauigkeit des verwendeten Kalorimeters liegt.

3. Das Kalorimeter

Es wurde ein einfaches, anisothermes, mit Wasser gefülltes Flüssigkeitskalorimeter benutzt (Abb. 2).

Das innere Gefäß *a* ist aus dünnwandigem Kupferblech gefertigt und steht in einem mit Thermostatenwasser durchflossenen Mantel *c* mit Deckel *d*. Dazwischen ist ein Konvektionsschild *b* angebracht, das geringe Wärmekapazität aufweist und den Luftzwischenraum zwischen *a* und *c* unterteilt. Um den Wassermantel ist eine weitere Hülle *e* angebracht, die mit einem Wärmeschutzmittel (Iporka) gefüllt ist.

Als Thermostat wurde ein Ultrathermostat der Firma Haake, Berlin, (Typ NB) gewählt, der die Wassertemperatur des Kalorimetermantels auf ± 0,01 °C konstant hält.

Der innere Behälter des Kalorimeters wurde so dimensioniert, daß für die zu untersuchende Reaktion bei einer Einwaage von 0,4 g Titan die Temperatur des Kalorimeters um ca. 1 °C steigt. Er hatte einen Inhalt von ca. 1,5 Ltr.

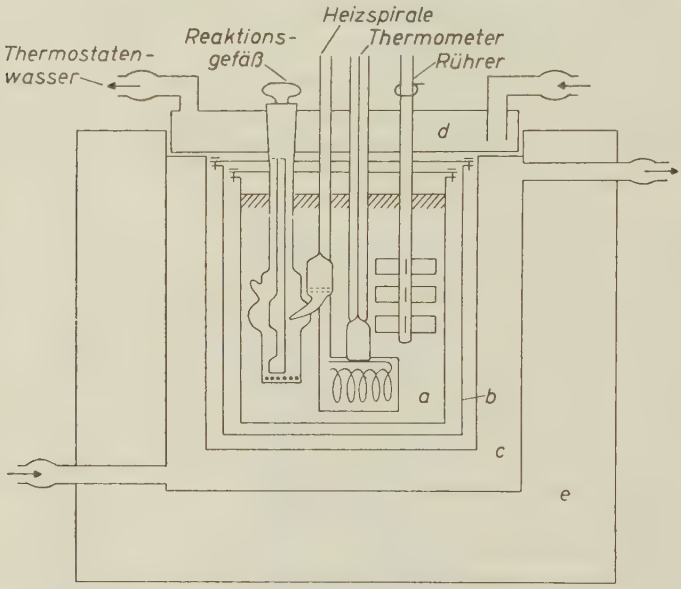


Abb. 2. Kalorimeter (schematisch)

Zur Temperaturmessung diente ein eichfähiges Beckmann-Thermometer, das bei einer Ablesegenauigkeit von 0,001 °C einen Skalenbereich von 1,1 °C aufwies.

Um den Wärmeaustausch im Innern des Kalorimeters zu gewährleisten, wurde während der Versuchsdauer mit einem dreistufigen Rührer gut durchgerührt. Dieser wurde von einem mit stabilisiertem Wechselstrom gespeisten Motor getrieben.

Um ein Verdampfen des Wassers, das bei der Versuchstemperatur von 42 °C einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck hat, im Kalorimeter zu verhindern, wurde eine kleine Menge Paraffinöl über das Wasser geschichtet.

Die Ermittlung des Wasserwertes erfolgte elektrisch unter Verwendung eines Kompensators und eines Spiegelgalvanometers als Nullinstrument.

4. Vorbereitung des Reaktionsgefäßes

Vor der Füllung des Reaktionsgefäßes wurde dieses im Vakuum bei ca. 300 bis 400 °C ausgeheizt. Dies geschah in einem mit einem besonderen Aufsatz versehenen Simon-Müller-Ofen. Dann wird Teil A des Gefäßes mit 0,4 g Ti

sowie einigen Quarzperlen beschickt. Vor dem erneuten Ausheizen des Teiles A erwies es sich als unbedingt notwendig, dort eine Kohlensäureatmosphäre zu schaffen, da das Titan bei 400 °C selbst im Vakuum von 10^{-3} Torr in geringem Umfang mit dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft reagiert, was sich durch ein gelbliches Anlaufen des Metalls bemerkbar macht.

Nach Ausheizen, Evakuieren und Abschmelzen bei a wird an den Teil B die Bromdestillationsapparatur (vgl. Abb. 3) angesetzt, in deren Teil A sich etwa 9,0 bis 9,5 g Brom, das mittels eines Kältebades ausgefroren wird, befinden.

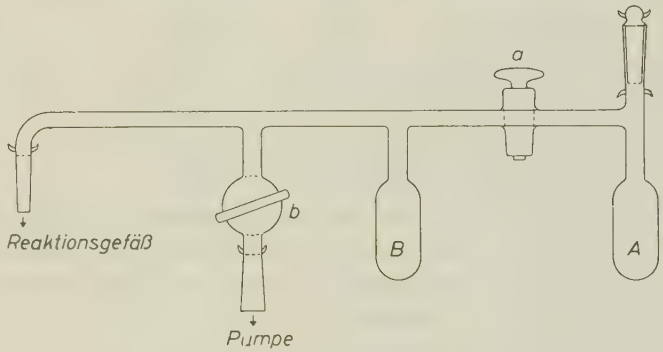


Abb. 3. Apparatur zum Eindestillieren von Brom

Nach Auspumpen der gesamten Apparatur wird bei geschlossenem Hahn a der Teil B (Abb. 1) ausgeheizt. Dann treibt man das Brom nach B (Abb. 3), sodann in das Reaktionsgefäß über und schmilzt bei d ab. Bei der Füllung des Reaktionsgefäßes für die Bestimmung der Mischungswärme kann nicht in gleicher Weise verfahren werden, da sich jetzt im Teil A des Gefäßes $TiBr_4$ befindet. Hierbei wird A zunächst ohne Füllung im Vakuum ausgeheizt, dann Teil B wie oben beschrieben mit Brom gefüllt und abgeschmolzen und nun erst eine frisch destillierte unter Inertgas gepulverte und abgewogene Menge $TiBr_4$ im CO_2-Gegenstrom eingefüllt. Nach dem Auspumpen unter Kühlung wird bei a abgeschmolzen.

5. Kalorimetrierung

Im Innenbehälter des Kalorimeters befanden sich etwa 1,2 Ltr. H_2O und 50 cm³ Paraffinöl bei 41,5 °C. Das Thermostatenwasser war auf 42 °C eingestellt. Zunächst wurde eine Eichmessung durchgeführt, die die Temperatur im Kalorimeter auf 42,5 °C ansteigen ließ. Nach Abkühlen auf 41,5 °C, was durch Herabsetzen der Thermostatentemperatur erreicht wurde, erfolgte die eigentliche Messung der Reaktionswärme. Danach wurde eine zweite Eichmessung durchgeführt. Die Berechnung des korrigierten Temperaturanstieges erfolgte nach der von F. Becker und A. Magnus[3] angegebenen Methode.

[3] F. Becker und A. Magnus, Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chemie Bd. III/1, S. 485ff.

6. Angaben der Genauigkeit

Die Eichung des Kalorimeters wird mit einer elektrischen Spannungs-, einer Widerstands- sowie einer Zeit- und Temperaturmessung durchgeführt. Die Meßgrößen sind mit den zufälligen Einzelfehlern

$$\begin{array}{llll} \text{Spannung} & U: & m_U & = \pm\, 0{,}003 \text{ Volt} \\ \text{Widerstand} & R: & m_R & = \pm\, 0{,}001 \text{ Ohm} \\ \text{Zeit} & t: & m_t & = \pm\, 1 \text{ sec} \\ \text{Temperatur} & \Delta T: & m_{\Delta T} & = \pm\, 0{,}001\,^\circ\text{C} \end{array} \tag{2}$$

behaftet. Bei der Bestimmung der Reaktionswärme treten außerdem folgende zufällige Einzelfehler auf:

$$\begin{array}{lll} \text{Einwaagefehler} & m_{EW} & = \pm\, 0{,}0001 \text{ g für } Ti \\ \text{Temperaturablesefehler} & m_{\Delta T} & = \pm\, 0{,}001\,^\circ\text{C} \end{array} \tag{3}$$

sowie der aus den Größen (2) ermittelte Eichfehler m_E. Ein Einwaagefehler für Brom liegt, da dieses im Überschuß zugegen ist, nicht vor.

Weitere Fehler, die etwa dadurch auftreten, daß bei Eich- und Bildungswärmemessung verschieden stark gerührt wird oder die Wärmeabstrahlung wegen ungleicher äußerer Bedingungen während eines Versuches inkonstant war, sind unkontrollierbar. Jedoch dürften sie so gering sein, daß sie zur Fehlerbetrachtung nicht herangezogen zu werden brauchen.

Es ist weiterhin zu diskutieren, ob die Reaktionswärme W bei konstantem Volumen oder konstantem Druck bestimmt wird und in welcher Größenordnung gegebenenfalls die ΔpV-Korrektur liegt. Die Reaktion findet in einem geschlossenen Volumen von ca. 70 cm³ statt, in dem der Druck vor der Reaktion gleich dem Dampfdruck des Broms bei 42 °C (ca. 425 Torr)[4] ist, dann aber — wenn man vom zeitweiligen Druckanstieg absieht, der durch partielles Verdampfen des Broms bei lokalen Überhitzungen entsteht — auf den Druck absinkt, der einer Lösung der gebildeten Menge $TiBr_4$ in Brom entspricht. Nimmt man an, daß diese Dampfdruckerniedrigung 0,5 Atmosphären ausmacht, was bewußt viel zu hoch gegriffen ist, so ergibt sich eine ΔpV-Korrektur von < 1 cal. Das ΔpV-Korrekturglied liegt bei weniger als 0,1 %, also innerhalb der Fehlergrenzen, die mit dem beschriebenen Kalorimeter zu erreichen sind. Der Unterschied zwischen Reaktionsenthalpie und Reaktionsenergie ist somit vernachlässigbar klein.

---

[4] Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl. Verlag Springer 1923. Bd. II. S. 1332.

Bei den Versuchen, die Wärmetönung W_1 bei der Mischung von $TiBr_4$ mit Br_2 zu bestimmen, treten prinzipiell die gleichen Fehler wie bei der Eichmessung und der Bestimmung der Reaktionswärmen auf. Da diese Wärmetönung im Vergleich zur Reaktionswärme W, die man erhält, wenn man Titan mit Brom umsetzt, gering ist (etwa 1 bis 2%), darf man den Anspruch an die Genauigkeit hierbei wesentlich geringer ansetzen. Die Abhängigkeit der Mischungswärme von der Konzentration der Lösung von $TiBr_4$ in Br_2 ist deshalb — wenigstens innerhalb des vorliegenden Konzentrationsbereiches — vernachlässigbar. Dies wird auch von den Versuchsergebnissen (vgl. 7, Tab. 3) bestätigt. Um überhaupt im benutzten Kalorimeter für diese Wärmetönung meßbare Effekte zu erzielen, wurde die zwei- bis dreifache Bromid- und Brommenge von derjenigen gemischt, die aus 0,4 g *Ti* und überschüssigem Br_2 entsteht und in Lösung geht.

Die Fehler, die durch geringe Einbrände am Reaktionsgefäß entstehen, wurden bereits unter 2. diskutiert.

7. Versuchsergebnisse

a) Die Reaktionswärme W:

Die Vorversuche, die mit Osaka-Titanschwamm durchgeführt wurden, ergaben die in Tabelle 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1

Vers. Nr.	Material des Reaktionsgefäßes	Reaktionswärme W cal/0,4000 g *Ti*
1	Jenaer Glas	− 1182
2	Pyrexglas	− 1169
3	Quarz	− 1171
4	Quarz	− 1174

Die Versuche, die mit dem reineren VAN-ARKEL-Titan vorgenommen wurden, ergaben die in Tabelle 2 angegebenen Werte, die alle um ca. 1,7% höher liegen. Sie wurden für die Auswertung verwendet. Sie ergeben einen Mittelwert von − 1192,3 cal/0,4000 g *Ti* oder auf ein Mol umgerechnet von

$$W = -142{,}8 \text{ kcal/mol bei } 42\,^\circ\text{C}.$$

b) Die bei der Mischung von $TiBr_4$ und Br_2 auftretende Wärmetönung W_1:

Tabelle 2

Vers. Nr.	Titan-Einwaage g	Brom-Einwaage g	Reaktionswärme cal	Reaktionswärme W cal/0,4000 g Ti
5	0,4003	9,152	− 1191	− 1190
6	0,4000	9,370	− 1189	− 1189
7	0,4000	9,505	− 1192	− 1192
8	0,4001	9,478	− 1198	− 1198

Für W_1 gilt

$$W_1 = W_1^M + W_1^V, \tag{4}$$

wobei W_1^M die Mischungswärme von $TiBr_4$ und Br_2

und W_1^V die zur Verdampfung von Brom in den zunächst nur mit $TiBr_4$ beschickten Teil A des Reaktionsgefäßes aufzuwendende Wärmemenge ist.

Da die Größe W_1 insgesamt nur 1 bis 2% der Reaktionswärme W ausmacht, bringt man, um einen meßbaren Wärmeeffekt in dem benutzten Kalorimeter zu erzielen, das n-fache (hier ist $n = 2$ bis 3) derjenigen $TiBr_4$-Menge zur Mischung mit Brom, die bei der Bestimmung der Reaktionswärme W aus den Elementen entsteht. Dabei wird eine Reaktionswärme W_1' gemessen (Tabelle 3), welche sich nach

$$W_1' = n \cdot W_1^M + W_1^V \tag{5}$$

ergibt. Die Größe W_1^V vervielfacht sich nicht, weil der Verdampfungsanteil wegen des zurückbleibenden Bodenkörpers stets der gleiche bleibt. W_1^V wird aus dem freien Volumen des Reaktionsgefäßes, dem Bromdampfdruck bei 42 °C[4] und seiner Verdampfungswärme (7,685 kcal/mol)[5] berechnet. Tabelle 3 gibt die Umrechnung der so ermittelten Größen W_1' und W_1^V auf die gesuchte Wärmetönung W_1 an:

Tabelle 3

Vers. Nr.	Einwaage $TiBr_4$ g	Einwaage Brom g	W_1' cal	W_1^V cal	$n \cdot W_1^M$ cal	W_1^M cal	W_1 cal
1	4,119	8,545	19,8	7,36	12,4	9,20	+ 16,6
2	5,856	13,293	30,6	6,92	23,7	12,4	+ 19,3
3	4,242	8,541	18,8	7,84	10,9	7,93	+ 15,8
4	7,234	15,131	33,4	6,83	26,6	11,33	+ 18,2
5	2,849	6,193	15,0	7,91	7,1	7,66	+ 15,6

Die Versuche 1 bis 5 ergeben für W_1 einen Mittelwert von + 17,1 cal/ 0,4000 g Ti in Form von $TiBr_4$ oder auf ein Mol umgerechnet

$$W_1 = +\,2{,}04 \text{ kcal/mol bei } 42\,^\circ\text{C}\,.$$

c) Ermittlung der Normalbildungsenthalpie H°_{298}.

Zur Bestimmung von H°_{298} ist weiterhin noch die Schmelzwärme von $TiBr_4$ W_2 und ein Wärmekorrekturglied W_3, das sich aus der Temperaturabhängigkeit der Bildungswärme zwischen 25 °C und 42 °C ergibt, zu berücksichtigen.

Die Schmelzwärme ist nach S. Seki[6] $W_2 = +\,3{,}1$ kcal/mol. W_3 errechnet sich aus der Differenz der spez. Wärmen der bei der Reaktion beteiligten Stoffe. Für Titan ist $C_p = 5{,}98$ cal/mol · grad[5] und für Brom 17,0 cal/mol · grad[5]. Für $TiBr_4$ ist in der Literatur kein Wert angegeben. Man kann durch Vergleich mit anderen Tetrahalogeniden C_p zu 40 ± 5 cal/mol · grad abschätzen.

Dann ist

$$\begin{aligned} W_3 &= \Delta T \cdot \Delta C_p = 17 \cdot (C_{p\,TiBr_4} - C_{p\,Ti} - 2 \cdot C_{p\,Br_2}) \\ &= 0{,}0 \pm 0{,}1 \text{ kcal/mol.} \end{aligned} \tag{6}$$

Für die Normalbildungsenthalpie folgt

$$H^\circ_{298} = -\,142{,}8 - 2{,}0 - 3{,}1 - 0{,}0 = \underline{-147{,}9 \text{ kcal/mol.}}$$

8. Fehlerbetrachtung

Der Erwartungsfehler für die Eichmessung m_E wird nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz unter Verwendung der Beziehung für die Bestimmung des Wasserwertes

$$E = 0{,}2390 \cdot \frac{U^2 \cdot t}{R \cdot \Delta T} \tag{7}$$

[5] K. K. Kelley, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. III) The Free Energies of Vaporisation and Vapor Pressures of Inorganic Substances. U. S. Department of the Interior, Bulletin 383. U. S. Government Printing Off., Washington 1935. X) High Temp. Heat-Content. U. S. Dep. of the Int., Bulletin 476. U. S. Gov. Printing Off., Washington 1949. XI) Rev. (1948) of Entropies of Inorganic Substances. U. S. Dep. of the Int., Bulletin 477. U. S. Gov. Printing Off., Washington 1950.

[6] S. Seki, J. chem. Soc. Japan 62 (1941) 289.

sowie den in Gl. (2) angegebenen Einzelfehlern für U, R, t und ΔT berechnet. Man findet einen erwarteten mittleren Fehler der Einzelmessung von

$$\overline{m_E}_{erw.} = \pm 6{,}3 \text{ cal/grad.}$$

Aus den experimentellen Schwankungen der Eichmessungen bei den Versuchen 5 bis 8 ergibt sich nach Mittelung ein experimenteller Fehler der Einzelmessung von

$$\overline{m_E}_{exp.} = \pm 6{,}0 \text{ cal/grad.}$$

Der Erwartungsfehler für die Reaktionswärme W wird mit Hilfe der Eichfehler m_E, die sich aus den Einzelversuchen 5 bis 8 ergeben, dem Temperaturablesefehler $m_{\Delta T} = \pm 0{,}001\,°\text{C}$ und dem Einwaagefehler $m_{EW} = \pm 0{,}001$ g mit

$$W = 0{,}4000 \cdot \frac{\Delta T \cdot E}{EW} \text{ (cal/0,4000 g } Ti), \tag{8}$$

wobei EW die Einwaage an Ti ist, nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmt. Der erwartete mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt

$$\overline{m_W}_{erw.} = \pm 5{,}8 \text{ cal.}$$

Der erwartete mittlere Fehler des Mittels ist dann

$$\overline{M_W}_{erw.} = \frac{\overline{m_W}_{erw.}}{\sqrt{n}} = \pm 2{,}9 \text{ cal,}$$

wenn n die Zahl der Versuche ($n = 4$) ist, d. h. also $\pm 0{,}3$ kcal/mol. Legt man die in Tabelle 2 enthaltenen Werte einer direkten Fehlerbetrachtung zugrunde, so erhält man einen experimentellen mittleren Fehler des Mittelwertes von

$$\overline{M_W}_{exp.} = \pm 0{,}24 \text{ kcal/mol.}$$

Der experimentell vorliegende Fehler liegt also etwas unter dem erwarteten.

Zur Bestimmung des Fehlers bei der kalorimetrischen Ermittlung der Wärmetönung W_1 bei der Mischung von $TiBr_4$ und Brom wird in entsprechender Weise aus den in Tabelle 3 angegebenen Werten (Spalte 8) der experimentelle mittlere Fehler des Mittelwertes bestimmt.

Man erhält dann

$$\overline{M_{W_1}}_{exp.} = \pm 0{,}08 \text{ kcal/mol.}$$

Der Fehler für die Normalbildungsenthalpie von (festem) $TiBr_4$ ergibt sich dann aus den entsprechenden Fehlern für die Größen W, W_1, W_2 und W_3

$$\text{mit } \overline{M_W} = \pm 0{,}24$$
$$\overline{M_{W_1}} = \pm 0{,}08$$
$$\overline{M_{W_2}} = \pm 0{,}0$$
$$\overline{M_{W_3}} = \pm 0{,}1$$
$$\text{zu } \overline{M_{W\,ges.}} = \pm 0{,}3 \text{ kcal/mol.}$$

Somit findet man für die Normalbildungswärme von $TiBr_4$ bei Angabe des mittleren Fehlers des Mittelwertes

$$H^\circ_{298} = -147{,}9 \pm 0{,}3 \text{ kcal/mol.}$$

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Hartmann, danken wir auch an dieser Stelle für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn Prof. Dr. A. Münster (Metall-Labor der Metallgesellschaft AG.) für die Überlassung des Titans.

Aus dem Institut für physikalische Chemie
der Universität Frankfurt am Main

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 308—317 (1957)

Über Komplexverbindungen XXII

Lichtabsorption von Halogeno-pentammin-Co(III)-komplexen im Rot und nahen U.R.

Von

MARTIN LINHARD und MELITTA WEIGEL

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. 12. 56)

Die Absorptionsspektren von zwei Luteo-komplexen und der vier Halogeno-pentammin-komplexe von Co(III) werden im Wellenzahlengebiet $\bar{\nu} = 10000$ bis 50000 cm^{-1} sorgfältig aufgenommen.

Alle diese Komplexe zeigen zwischen 10000 und 18000 cm^{-1} zwei neue Banden ähnlicher Höhe. Deren Intensität steigt bei den schwereren Halogenen größenordnungsmäßig an.

Diese Banden werden den Singulett-triplett-übergängen $^1A_1 \rightarrow {}^3F_1$ und $^1A_1 \rightarrow {}^3F_2$ im Kobalt-zentralion zugeordnet.

Von den in ihnen gebildeten angeregten Zuständen geht mit großer Wahrscheinlichkeit die Aquotisierung der Komplexe aus.

Chloro- und Bromo-pentammin-Co(III)-perchlorat werden nach neuen Methoden dargestellt, das entsprechende Jodo-salz erstmalig gewonnen und beschrieben.

Die Halogeno-amminkomplexe von Kobalt und Chrom erwiesen sich als besonders aufschlußreich für die Deutung der Absorptionsspektren von *Co*(III)- und *Cr*(III)-komplexen mit oktaedrischer Koordination und die Zuordnung der Banden zu bestimmten elektronischen Vorgängen[1].

Die von uns zuerst beobachtete Aufspaltung der beiden niederen Banden (im Sichtbaren und nahen UV, $\log \varepsilon \approx 2$) fand ihre Erklärung durch gruppentheoretische und quantenmechanische Rech-

[1] M. LINHARD und M. WEIGEL, VIII, Z. anorg. allg. Chem. **266** (1951) 49; IX, **266** (1951) 73; XIII, **271** (1952) 101; Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 20.

nungen von HARTMANN und Mitarbeitern (bes. E. F. ILSE, H. L. SCHLÄFER, H. H. KRUSE[2]), wodurch ihre Zuordnung zu Elektronenübergängen im Zentralion endgültig gesichert war.

Die hohen Banden im UV ($\log \varepsilon \approx 3 - 4$) erkannten wir auf Grund ihrer Beziehungen zu den Spektren der freien Halogenionen und dem photochemischen Verhalten der Komplexe als rotverschobene Elektronenübertragungsbanden. Diese Auffassung wurde erhärtet und quantitativ ausgebaut durch die Rechnungen von SCHLÄFER[3] am elektrostatischen Modell von Komplexen der Übergangsmetalle der ersten großen Periode.

Unsere bisherigen Lichtabsorptionsmessungen waren durch den vorhandenen kleinen Spektrographen und die photographische Methode beschränkt auf das Gebiet $\nu = 15000$ bis $45000\ \mathrm{cm}^{-1}$. Ein Unicam-Spektrophotometer macht uns jetzt das Rot und Ultrarot bis $10000\ \mathrm{cm}^{-1}$ mit sehr niedrigen $\log \varepsilon$-Werten zugänglich.

In diesem Gebiet fanden HARTMANN und Mitarbeiter[4] bei einigen Chrom(III)-komplexen sehr niedrige ziemlich scharfe Banden mit $\log \varepsilon \approx -1$, die sie auf Grund ihrer Rechnungen und der geringen Intensität Elektronenübergängen zwischen Termen verschiedener Multiplizität zuordneten. JØRGENSEN[5] stellte nach Lage und Höhe eine ähnliche Bande fest bei Luteo-kobalt-salzen, sowie bei einer Reihe von Komplexen anderer Übergangsmetalle und deutete sie wie HARTMANN. Ebenfalls fand Y. KONDO[6] in dem fraglichen Gebiet eine schwache Bande.

Wir untersuchen diese Banden seit längerer Zeit an zahlreichen ein- und mehrkernigen *Cr*(III)- und *Co*(III)-komplexen (siehe spätere Mitteilungen). Dabei zeigt sich ein auffälliger Unterschied zwischen den sonst so ähnlichen Spektren entsprechender Komplexe dieser beiden Metalle. Bei Chrom sind die sehr niedrigen Banden, falls sie freistehen, stets schmale Zacken. Die Kobaltbanden im Gebiet $\bar{\nu} = 10$ bis etwa $18000\ \mathrm{cm}^{-1}$ aber sind flach und breit und liegen

---

[2] Literatur siehe bei H. HARTMANN und H. H. KRUSE, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 9.

[3] H. L. SCHLÄFER, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 222 und **3** (1955) 263.

[4] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. Naturforschg. **6a** (1951) 760; Z. angew. Chem. **66** (1954) 768; Dissertation A. BÜRGER, Univ. Frankfurt 1953.

[5] CHR. KLIXBÜLL JØRGENSEN, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 1502.

[6] Nach einer Privatmitteilung in der zweiten Arbeit von TANABE und SUGANO[7] ohne nähere Angaben.

unübersichtlich bei wenig verschiedenen $\bar{\nu}$-Werten und log ε-Werten zwischen 0 und -1. Man erkennt in der Hauptsache zwei Banden, von denen die höherfrequente in der Regel weitgehend durch den Anstieg der Bande I überlagert wird, die niedrigerfrequente mehr oder weniger deutlich Untergliederungen aufweist.

Sehr viel klarer liegen die Verhältnisse innerhalb der Reihe der Halogeno-pentammin-komplexe. Die Vorteile systematischer Variation mit Hilfe der wohlbekannten Halogene zeigen sich auch hier wieder deutlich.

Aufnahme und Darstellung der Spektren

Zur Aufnahme gelangten, in bidestilliertem Wasser, nur sorgfältig gereinigte Salze und zwar

$[Co\ en_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ (Bd. A u. B)	$[Co(NH_3)_5F]Cl_2 \cdot 2H_2O$ (Bd. A u. B)
$[Co\ en_3](ClO_4)_3$ (Bd. A u. B., I u. II)	$[Co(NH_3)_5F](ClO_4)_2$ (Bd. I u. II)
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (Bd. A u. B)	$[Co(NH_3)_5Cl](ClO_4)_2$
$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$ (Bd. I u. II)	$[Co(NH_3)_5Br](ClO_4)_2 \cdot H_2O$
	$[Co(NH_3)_5J](ClO_4)_2$

Die Spektren des Trien-chlorids und -perchlorats sind identisch.

Wie Messungen an Lösungen verschiedener Konzentration zeigten, gilt für alle Kurventeile das BEERsche Gesetz. Entstellungen durch Aquotisierung, Hydrolyse, Photolyse sind durch entsprechend kurze Meßserien, Ansäuern mit $HClO_4$, ausschließliche Herstellung und Behandlung der Lösungen im Dunkeln und Wiederholung der Messungen in zeitlichen Abständen sicher ausgeschlossen. Eigenabsorption der außerkomplexen Anionen und Assoziationsbanden[8] können nicht in Erscheinung treten.

Die Absorptionskurven sind wiedergegeben in Abb. 1 und 2 und zwar, wie früher, mit dem dekadischen molaren Extiktionskoeffizienten, log ε, und der energieproportionalen Wellenzahl $\bar{\nu}$ in cm^{-1}. Die Daten ihrer Maxima finden sich in Tabelle 1.

Da bei dieser Gelegenheit die Gesamtspektren bis 50000 cm^{-1} mit dem leistungsfähigeren Spektrographen neu aufgenommen wurden, sind in Tabelle 1 für die Maxima im Sichtbaren und UV die neuen Werte eingetragen. Sie unterscheiden sich nur unwesentlich von jenen unserer Mitteilung VIII (l. c.).

---

[7] Y. TANABE und S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan **9** (1954) 753, 766.

[8] M. LINHARD, Z. Elektrochem., angew. phys. Chem. **50** (1944) 224, sowie IX (l. c.).

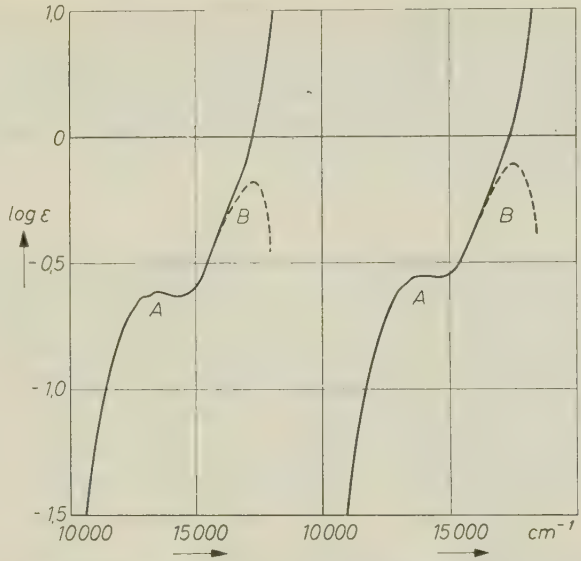


Abb. 1. Lichtabsorption von $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ (links) und $[Co\ en_3]^{+++}$ (rechts)

Tabelle 1.

Absorptionsmaxima der Luteo- und Halogeno-pentammin-komplexe von Co(III)
(Kurvenanalytisch ermittelte Werte in Klammern)

Wellenzahlen $\bar{\nu} \cdot 1000$ in cm^{-1}

	Zentralionen-Banden					Liganden-Banden	
	A	B	I bzw. Ia	Ib	II	III	IV
$[Co\ en_3]^{+++}$	~ 13,9	(17,50)	21,50	–	29,50		
$[Co(NH_3)_6]^{+++}$	~ 13,4	(17,23)	21,01	–	29,48		
$[Co(NH_3)_5F]^{++}$	10,88	(15,48)	19,47	(21,9)	28,30		
$[Co(NH_3)_5Cl]^{++}$	11,40	(15,22)	18,73	(21,4)	27,50	(37,18)	43,86
$[Co(NH_3)_5Br]^{++}$	10,85	(14,80)	18,13	(21,3)		(32,22)	39,57
$[Co(NH_3)_5J]^{++}$	10,68	(13,8)	17,12			26,12	34,91

Extinktion, log ε

	A	B	I bzw. Ia	Ib	II	III	IV
$[Co\ en_3]^{+++}$	– 0,56	(– 0,11)	1,94	–	1,89		
$[Co(NH_3)_6]^{+++}$	– 0,62	(– 0,18)	1,75	–	1,66		
$[Co(NH_3)_5F]^{++}$	– 0,42	(– 0,13)	1,67	(1,14)	1,59		
$[Co(NH_3)_5Cl]^{++}$	– 0,43	(– 0,09)	1,70	(1,04)	1,67	(2,79)	4,27
$[Co(NH_3)_5Br]^{++}$	+ 0,67	(+ 0,50)	1,76	(1,06)		(2,92)	4,26
$[Co(NH_3)_5J]^{++}$	+ 1,48	(+ 1,27)	1,90			3,43	4,24

Um die in 14 vorangehenden Arbeiten benutzte und bewährte Numerierung der Banden beizubehalten und Verwirrung zu vermeiden, bezeichnen wir die zwei neuen, sehr niedrigen Banden mit A und B. Während A in allen Fällen freisteht, macht sich die Bande B

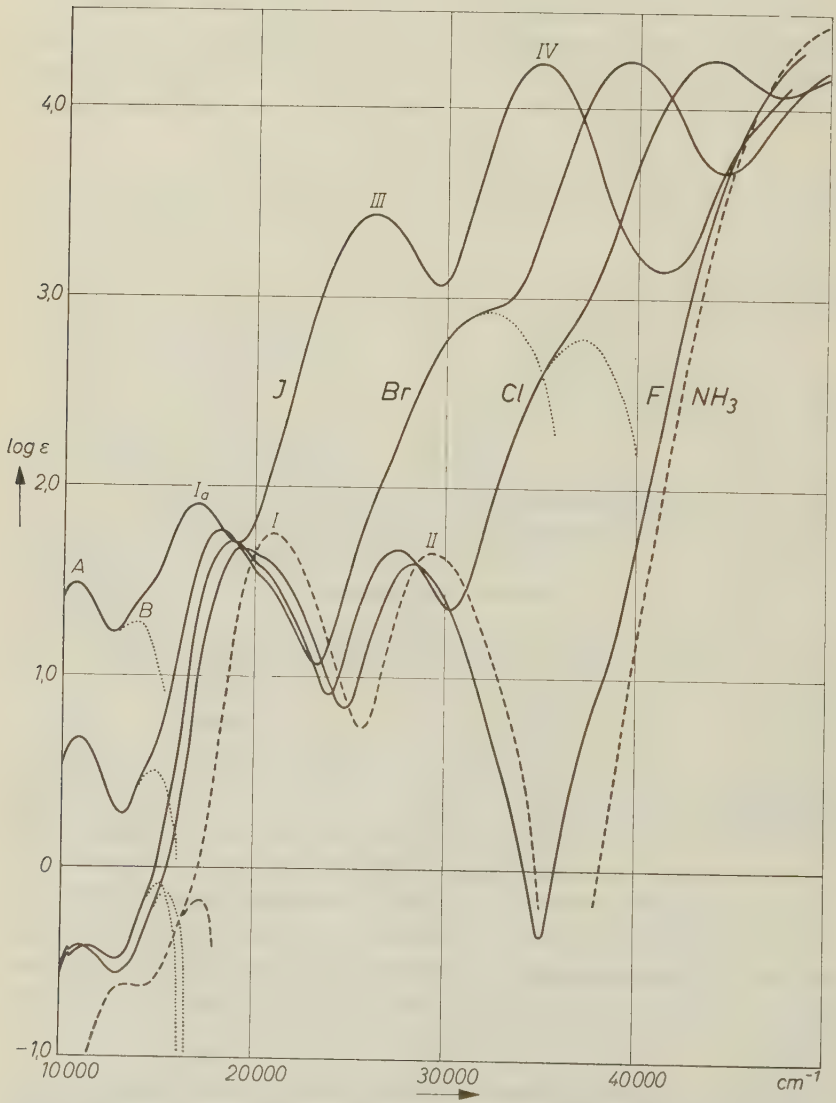


Abb. 2. Lichtabsorption von $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ (gestrichelt) und $[Co(NH_3)_5Hlg]^{++}$ wobei $Hlg = F, Cl, Br, J$

stets nur als Ausbuchtung im Anstieg der Bande I bemerkbar. Zu ihrer kurvenanalytischen Isolierung wurde ein neues Verfahren entwickelt, das in der direkt nachstehenden Abhandlung mit H. SIEBERT beschrieben wird. In Abb. 2 ist nur der oberste Teil der so errechneten Bande B gestrichelt eingezeichnet. Auch die teilweise verdeckten Maxima III des Chloro- und Bromokomplexes sind nach dieser Methode berechnet.

Das Hexammin- und Tri-en-ion $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ und $[Co\ en_3]^{+++}$

Abb. 1. Die kleinen Unregelmäßigkeiten des Maximums A traten in zahlreichen Aufnahmen an Präparaten verschiedener Provenienz und nach wiederholten Umkristallisationen stets in gleicher Weise auf. Wir halten sie daher, trotz der ungünstigen Meßbedingungen ($\log \varepsilon \sim -0{,}6$; Salzkonzentrationen bis über 100 g/Liter; Nähe der Grenze des Meßbereichs des Spektrographen) vorerst für reelle, stark verschmierte Aufspaltungen der Bande A, die wir zunächst nicht auflösen können.

Die Halogeno-pentammin-ionen $[Co(NH_3)_5\ Hlg]^{++}$

Ein Blick auf Abb. 2 zeigt

1. eine kleine *Rotverschiebung* der beiden Banden A und B in der Reihe

Hexammin- → Chloro- → Bromo- → Jodo-komplex.

Sie gleicht in Richtung und Größenordnung jener der Banden I und II; nämlich die Rotverschiebung vom Hexammin- zum Jodokomplex beträgt für Bande A $\sim 2{,}7$, für Bande B $\sim 3{,}4$ und Bande I $\sim 3{,}9 \cdot 1000\ cm^{-1}$.

2. Als Auffälligstes das größenordnungsmäßige Anwachsen der *Intensität* der Banden A und B vom Chloro- zum Jodokomplex. In bezug auf das Gesamtspektrum der Halogeno-pentammine ist dies etwas völlig neues, wie die folgende Tab. 2 zeigt.

Tabelle 2. *Intensitäten* (ε) *der einzelnen Banden des Jodo- und Chloro-komplexes*

	A	B	Ia	III	IV
$[Co(NH_3)_5J]^{++}$	30,2	18,7	79	2690	17380
$[Co(NH_3)_5Cl]^{++}$	0,37	0,81	50	(617)	18620
$\frac{[Co(NH_3)_5J]^{++}}{[Co(NH_3)_5Cl]^{++}}$	82	23	2	(4)	1

3. Überraschend scheinen zunächst die fast geichen Höhen der A- und B-Banden des Fluoro- und des Chloro-komplexes und die sogar „falsche" Reihenfolge ihrer A-Banden bezüglich Höhe und spektraler Lage. Die Erklärung hierfür hat von der Nähe der entsprechenden Banden des Hexammin-ions auszugehen.

Elektronische Deutung

1954 haben TANABE und SUGANO[7], aufbauend auf den Arbeiten von HARTMANN und Mitarbeitern (l. c.) und VAN VLECK[9], die Termveränderungen der Übergangsmetallionen mit 1 bis 9 *d*-Elektronen, wenn diese als Zentralionen in oktaedrischen Komplexen auftreten, in Abhängigkeit von der Stärke des elektrischen Feldes der Liganden berechnet. TANABE und SUGANO erwarten auf Grund ihrer Modellrechnungen für $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ eine schwache Bande an der langwelligen Seite unserer Bande I entsprechend den Übergängen $^1A_1 \rightarrow {}^3F_1$ und $^1A_1 \rightarrow {}^3F_2$. Wir glauben nun, auf Grund einer Rücksprache mit H. HARTMANN (Frankfurt), daß unsere beiden Banden A und B den oben angeführten beiden Singulett-triplett-übergängen entsprechen.

Die Intensität solcher Banden, die verursacht werden durch Übergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität, sollte, worauf uns ebenfalls H. HARTMANN aufmerksam machte, mit steigender Unsymmetrie des Komplexfeldes ansteigen. Gerade das ist aber der Fall beim Übergang der Symmetrie O_h des Hexammins in die Symmetrie C_{4v} der Pentammine und in deren Reihe wieder mit zunehmendem Radius des eingebauten Halogenions.

In der Reihe der Halogeno-pentammine von *Co*(III) und *Cr*(III) erfährt die Bande I die oben schon erwähnte Aufspaltung in Ia und Ib[1, 2], die vom Fluoro- zum Jodosalz stark zunimmt, ebenfalls als Folge der steigenden Unsymmetrie des elektrischen Feldes der Liganden. Demnach sollte die Aufspaltung der Bande I mit der Intensitätserhöhung der Banden A und B simbat gehen. Für die Halogeno-*Co*-pentammine trifft dies zu, abgesehen von der offensichtlichen Störung beim Fluoro-komplex. Bei keinem der anderen von uns schon vermessenen Acido-pentammin-salze erreichen ferner die Banden A und B Intensitäten wie beim Bromo- und Jodo-pentamminsalz, aber auch keines von ihnen weist eine so starke Aufspaltung der Bande I auf. Eine quantitative Prüfung der Beziehung an systematischen Reihen von Komplexen ist im Gange.

[9] J. H. VAN VLECK, J. Chem. Physics 7 (1939) 61.

Chemische Deutung

Hält man Ausschau nach Beziehungen zwischen der Absorption in den Banden A und B und dem chemischen Verhalten der Salze, so sind Reaktionen in Betracht zu ziehen, die schon im längstwelligen Licht oder auch im Dunkeln verlaufen und von der Wellenlänge der angebotenen Energie im wesentlichen unabhängig sind. Die Wahrscheinlichkeit der Reaktion sollte aber in der Reihe der Halogenopentammine zum schwereren Halogen hin erheblich zunehmen, z. B. ihre Geschwindigkeitskonstante wachsen.

Nächstliegend bietet sich so die *Aquotisierung* der Acidokomplexe an, d. h. die Loslösung des Halogenions aus dem Komplexverband und sein, in wäßriger Lösung notgedrungener, Ersatz durch ein Wassermolekül.

$$[Co(NH_3)_5Hlg]^{++} + H_2O = [Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]^{+++} + Hlg^- .$$

Größenordnungsmäßige Zunahmen der Aquotisierungsgeschwindigkeit der Halogenopentammine von *Co*(III) und *Cr*(III) in der Reihenfolge $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ stehen qualitativ fest. Sie zeigen sich schon auffällig bei der präparativen Handhabung der Salze, z. B. beim Umkristallisieren. Für $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ und $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ liegen auch Literaturwerte vor. Sie bedürfen jedoch, abgesehen von der ausgezeichneten Arbeit von Adell, der Nachprüfung. Wir messen zur Zeit die 8 Halogeno-pentammin-perchlorate von *Co*(III) und *Cr*(III) und werden darüber berichten.

Wenn die in den Banden A und B gebildeten angeregten Zustände der Komplexe Ausgangspunkt für die Aquotisierung sein sollen, ist die Frage interessant, ob der Energiebedarf der Reaktion von dem in den Banden absorbierten Licht aufgebracht werden kann. Wir haben bereits aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Aquotisierungskonstanten des Bromo-salzes (unter Lichtausschluß) einen vorläufigen Wert für die Aktivierungsenergie vorliegen. Er beträgt etwa 24 kcal. Die Maxima der Banden A, B und I entsprechen 31 bzw. 42 bzw. 52 kcal. Schon die Bande A also würde ausreichen.

Grundsätzlich können natürlich alle 4 Zentralionenbanden A, B, I und II mitverantwortlich für die Aquotisierung sein. Eine entscheidende Rolle muß dabei die Verweilzeit des Elektrons bei den zugehörigen Übergängen spielen. Gegen einen großen Anteil der Banden I und II spricht, daß unseres Wissens bisher nie ein auffälliger Unterschied der Aquotisierungsgeschwindigkeit im Licht und im Dunkeln beobachtet wurde. Entsprechende Messungen beabsichtigen wir.

Die „falsche" Lage der A- und B-Bande des Fluoro-komplexes, die den Eindruck macht, als wäre sie von dem Amminteil des Komplexes beeinflußt, kann vielleicht chemisch so gedeutet werden, daß beim Fluoro-komplex mit der Aquotisierung des Fluoro-ions schon die Aquotisierung eines NH_3-Liganden konkurriert.

$$[Co(NH_3)_5\,F]^{++} + H_2O = [Co(NH_3)_4 \cdot H_2O \cdot F]^{++} + NH_3.$$

Beim entsprechenden Cr(III)-komplex ist das sicher der Fall.

Die Salze

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$ $[Co\,en_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$, $[Co\,en_3](ClO_4)_3$. Reine Salze wurden mehrmals mit HCl bzw. $HClO_4$ umgefällt.

Ausgangssubstanz für alle Halogeno-pentammin-perchlorate war reinstes Aquo-pentammin-perchlorat um der Sicherheit willen, daß keinesfalls andere negative Ionen in den Komplex eintraten.

$[Co(NH_3)_5F]Cl_2 \cdot 2H_2O$ und $[Co(NH_3)_5F](ClO_4)_2$. Darstellung und Reinigung nach LINHARD und WEIGEL[10].

$[Co(NH_3)_5Cl](ClO_4)_2$. Man löst 20 g reines $[Co(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$ in einer Schale in 45 cm³ n/l HCl auf dem Wasserbad und engt auf etwa ein Viertel des Volumens ein. Die rote Lösung wird schnell violettrot und scheidet dann Kristalle aus. Man saugt sie nach dem Erkalten ab und wäscht mit Alkohol, Äther. Ausbeute etwa 17 g Chloro-pentammin-perchlorat, beträchtliche Menge Aquo-pentammin-perchlorat. Man löst in 500 cm³ Wasser von Zimmertemperatur und fällt unter Eiskühlung tropfenweise mit 40 cm³ 60 proz. $HClO_4$. Die Umfällung wird wiederholt (pro 10 g Salz 300 cm³ Wasser von 20° und 20 cm³ $HClO_4$ von 60%). Ausbeute 10 bis 11 g reinstes Salz.

Karminrotes, glänzendes Kristallpulver aus schlanken, zugespitzten Prismen. Dichroitisch: violett-rotbraun.

$[Co(NH_3)_5Br](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Man löst 20 g reines $[Co(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$ durch Erwärmen in 100 cm³ Wasser und fügt dann 70 cm³ Bromwasserstoff (40%) zu. Das ausfallende Aquo-Bromid wandelt sich in 3 Stunden auf dem Wasserbad in Bromobromid um. Man saugt ab (Filtrat fast farblos) und wäscht mit Alkohol, Äther.

Das feine, violette Pulver des Bromo-pentammin-bromids wird mit 50 cm³ $HClO_4$ (60%) auf dem Wasserbad bis zur Syrupkonsistenz abgeraucht. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit 20 proz. $HClO_4$, Alkohol, Äther. Man löst in 500 cm³ Wasser, filtriert (eventuell bleibt etwas nicht umgewandeltes Bromo-bromid) und fällt in Eis mit 50 cm³ $HClO_4$ (60%), wobei fast vollständige Wiederausfällung erfolgt. Die Umfällung wurde noch zweimal wiederholt.

Violettrotes, glänzendes Kristallpulver aus stumpf zugespitzten Prismen. Dichroitisch: tiefviolett-rotbraun.

$[Co(NH_3)_5J](ClO_4)_2$. 10 g reines Chlorid werden auf einer Glasfilternutsche portionsweise in 0,5 proz. $HClO_4$ von Zimmertemperatur gelöst und jeweils sofort in eine eisgekühlte Vorlage abgesaugt. Das kalte Filtrat fällt man durch

[10] M. LINHARD und M. WEIGEL, Z. anorg. allg. Chem. **266** (1951) 73.

Zutropfen von eiskalter 60 proz. $HClO_4$. Ausbeute etwa 12 g. Zur Umkristallisation fällt man das Filtrat einer möglichst schnell bereiteten gesättigten Lösung in Eis tropfenweise mit $HClO_4$. Alle Operationen müssen unter Ausschluß des Tageslichts erfolgen.

Fast schwarzes, glitzerndes Kristallpulver aus oktaederähnlichen Formen.

Die im Dunkeln aufbewahrten Salze wurden vor den Aufnahmen nochmals umkristallisiert und die Lösungen in bidestilliertem Wasser wiederum unter Ausschluß des Tageslichts angesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns unter anderem das Unicam-Spektrophotometer zur Verfügung stellte, und dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — danken wir für die finanzielle Unterstützung der vorstehenden und früherer Arbeiten auf diesem Fachgebiet sehr herzlich.

Chemisches Institut der Bergakademie Clausthal

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 318—325 (1957)

Über Komplexverbindungen XXIII

Zur Kurvenanalyse von Lichtabsorptionsbanden

Von

HANS SIEBERT und MARTIN LINHARD

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 11. 12. 56)

Es werden Formeln zur Darstellung von Lichtabsorptionsbanden angegeben, die auch unsymmetrische Banden gut wiedergeben. Diese werden benutzt, um teilweise verdeckte Absorptionsbanden zu isolieren.

Einleitung

Die Lichtabsorptionsbanden vieler Stoffe, insbesondere anorganischer Komplexe, haben häufig die Gestalt von GAUSSschen Fehlerkurven, wenn man den Extinktionskoeffizienten ε gegen die Wellenzahl ν aufträgt. Der Kurvenverlauf kann also in diesen Fällen annähernd durch die Gleichung

$$\varepsilon = \varepsilon_{max} \cdot e^{-k(\nu_{max}-\nu)^2} \tag{1}$$

wiedergegeben werden. Wählt man als abhängige Variable den dekadischen Logarithmus von ε, so erhält man Parabeln:

$$\log \varepsilon_{max} - \log \varepsilon = a(\nu_{max} - \nu)^2 . \tag{2}$$

Die Konstante a steht mit der Halbwertsbreite β der Bande in der Beziehung:

$$a = \frac{4 \log 2}{\beta^2} . \tag{3}$$

Derartige Gleichungen wurden von mehreren Autoren zur Darstellung des Kurvenverlaufs von Absorptionsbanden benutzt[1–3]. In den meisten Fällen sind die Banden aber nicht symmetrisch zum Maximum, wie es

[1] W. KUHN und E. BRAUN, Z. physik. Chem., Abt. B 8 (1930) 281.
[2] Y. SHIMURA, J. Amer. Chem. Soc. **73** (1951) 5079.
[3] C. K. JØRGENSEN, Acta chem. scand. 8 (1954) 1495.

die Formeln (1) bzw. (2) verlangen. Erfahrungsgemäß ist im allgemeinen der Intensitätsabfall nach kleineren Wellenzahlen hin steiler als nach größeren, die Banden erscheinen also „schief". Es ist verschiedentlich versucht worden, diese Unsymmetrie formelmäßig zu berücksichtigen.

HENRI und BIELECKI[4] geben eine Formel an:

$$\varepsilon = \varepsilon_{max} \cdot \frac{\nu}{\nu_{max}} \cdot e^{-a(\nu - \nu_{max})^2}, \tag{4}$$

die einige Banden des Acetons im UV gut wiedergibt. LOWRY und HUDSON[5] setzen eine GAUSS-Funktion mit der Wellenlänge λ als unabhängiger Variabler an:

$$\varepsilon = \varepsilon_{max} \cdot e^{-a(\lambda - \lambda_{max})^2}. \tag{5}$$

Diese Gleichung wurde von MEAD[1] auf einige $Cr(III)$- und $Co(III)$-komplexe angewandt. Die beiden Gl. (4) und (5) haben den grundsätzlichen Mangel, daß sie stets unsymmetrische Banden liefern, während auch symmetrische beobachtet werden.

JØRGENSEN[3] wendet Gl. (1) an, benutzt aber für die beiden Seiten der Bande verschiedene Halbwertsbreiten. Hierdurch werden die beobachteten Banden jedoch nur sehr unvollkommen wiedergegeben.

SHIMURA und TSUCHIDA[7] berücksichtigen die Schiefe der Banden in ihrer Gleichung:

$$\nu - \nu_{max} = \pm \frac{\beta}{2} \sqrt{\frac{\log \varepsilon_{max} - \log \varepsilon}{\log 2}} + \frac{\delta}{\log 2} (\log \varepsilon_{max} - \log \varepsilon), \tag{6}$$

wobei δ, ein Maß für die Inklination, definiert ist durch:

$$\delta = \frac{\nu_R + \nu_L}{2} - \nu_{max}. \tag{7}$$

ν_R und ν_L sind die Halbwertswellenzahlen der Bande. Vom Maximum bis zum Halbwert (der in den Ansatz eingeht) gibt diese Gleichung gute Übereinstimmung mit der Beobachtung, darüberhinaus treten systematische Abweichungen auf. Man erkennt dies u. a. schon daran, daß der Differentialquotient $\frac{d \log \varepsilon}{d\nu}$ an der Stelle $(\nu_{max} - \nu) = \frac{\beta^2}{16\,\delta}$ unendlich groß wird, die Bande kehrt also gewissermaßen um, was in natura selbstverständlich unmöglich ist.

---

[4] V. HENRI und J. BIELECKI, Physik. Z. **14** (1913) 516.

[5] T. M. LOWRY und H. HUDSON, Phil. Trans. A **232** (1933) 117.

[6] A. MEAD, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 1052.

[7] Y. SHIMURA und R. TSUCHIDA, Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955) 572.

Neue Formeln für unsymmetrische Absorptionsbanden

Da die beobachteten Absorptionsbanden erfahrungsgemäß tatsächlich die Gestalt von GAUSSschen Fehlerkurven haben, ist es sicher zweckmäßig, Gl. (1) bzw. (2) grundsätzlich beizubehalten. Es müssen nur Korrekturglieder gefunden werden, die eine bessere Anpassung an die Beobachtung gestatten, als es mit den Formeln von JØRGENSEN und SHIMURA-TSUCHIDA möglich ist. Am einfachsten ist es, der quadratischen Gl. (2) ein kubisches Glied anzufügen:

$$\log \varepsilon_{max} - \log \varepsilon = a(\nu_{max} - \nu)^2 [1 + b(\nu_{max} - \nu)]. \tag{8}$$

Hierin stehen die Konstanten a und b mit der Halbwertsbreite β und der Inklination δ in der Beziehung:

$$a = \frac{4 \log 2 (\beta^2 + 12 \delta^2)}{(\beta^2 - 4\delta^2)^2} \tag{9}$$

$$b = \frac{8\delta}{\beta^2 + 12\delta^2}. \tag{10}$$

Diese Formeln können zur Ermittlung von a und b in praktischen Fällen dienen.

Wir haben die Gl. (8) für eine größere Zahl von unsymmetrischen Absorptionsbanden von $Co(III)$- und $Cr(III)$-komplexen nachgeprüft. In allen Fällen ließen sich die beobachteten Banden in einem großen Bereich wesentlich besser als nach der Formel von SHIMURA und TSUCHIDA wiedergeben. Auf der steileren Seite der Banden konnten, bei einem Unterschied des Extinktionskoeffizienten bis zu 2 Zehnerpotenzen gegenüber dem Maximalwert keine systematische Abweichung festgestellt werden. Auf der flacheren Seite der Banden ist die Wiedergabe nur in einem beschränkten Bereich gut. Dies beruht darauf, daß hier das Korrekturglied in Gl. (8) mehr und mehr ins Gewicht fällt. Eine durch Gl. (8) beschriebene Kurve hat nämlich bei $(\nu_{max} - \nu) = \frac{-2}{3b}$ ein Minimum, was bei isolierten Absorptionsbanden natürlich nicht möglich ist. Der Wendepunkt dieser Kurve liegt bei $(\nu_{max} - \nu) = \frac{-1}{3b}$. Bis etwa zu diesem Punkt, an dem die Extinktion nach unseren Erfahrungen nur noch höchstens 20% der Maximalextinktion ist, wird die beobachtete Bande durch Gl. (8) gut dargestellt, während dann bald systematische Abweichungen auftreten. Bei Verwendung von Gl. (8) zur Kurvenanalyse ist dies zu beachten. Auf der steileren Seite der Banden gilt Gl. (8) anscheinend ohne Einschränkung.

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit, den Kurvenverlauf einer schiefen Bande formelmäßig wiederzugeben, nämlich mit der Gleichung

$$\log \varepsilon_{max} - \log \varepsilon = a' (\nu_{max} - \nu)^n, \tag{11}$$

wobei der Exponent n nicht ganzzahlig ist. Auch diese Gleichung gibt befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment in allen von uns untersuchten Fällen. Der Exponent hat auf der steileren Seite der Banden Werte zwischen 2 und 2,3. Gl. (11) hat gegenüber Gl. (8) den Nachteil, daß man jeweils nur einen Kurvenast mit ihr darstellen kann. Trotzdem ist diese Formel gelegentlich für Kurvenanalysen nützlich, falls Gl. (8) aus irgendwelchen Gründen nicht anwendbar ist (siehe weiter unten).

Der Exponent n läßt sich leicht ermitteln, wenn man auf doppelt logarithmischem Papier ($\log \varepsilon_{max} - \log \varepsilon$) gegen ($\nu_{max} - \nu$) aufträgt. Man erhält eine Gerade, deren Neigung n ergibt. Gleichzeitig ist dies ein gutes Kriterium für die Verwendbarkeit von Gl. (11), da die Meßpunkte ohne systematische Abweichung auf einer Geraden liegen müssen.

Ausführung von Kurvenanalysen

Der Absorptionsspektroskopiker sieht sich häufig vor die Aufgabe gestellt, spektrale Lage und Höhe einer Bande anzugeben, die durch eine höhere benachbarte Bande so überlagert wird, daß kein Maximum mehr erkennbar ist, sondern nur noch eine Ausbuchtung im Kurvenverlauf.

Die Aufgabe ist leicht zu lösen, wenn die Extinktion der überlappenden Bande wesentlich größer ist als die der verdeckten Bande. In diesen Fällen kann man auf die überlappende Bande die Gl. (8) oder (11) anwenden. Durch Abzug der damit berechneten Extinktionen von den gemessenen wird die höhere Bande eliminiert, und die ursprünglich verdeckte Bande tritt klar hervor.

Als Beispiel sei die Isolierung der niedrigen Bande B des $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ angeführt, die durch die Bande I teilweise verdeckt wird. Im Bereich von 18520 bis 22990 cm^{-1} wird die Bande I durch Gl. (8) mit den Konstanten $\nu_{max} = 21010$ cm^{-1}, $\log \varepsilon_{max} = 1.754$, $a = 1.07 \cdot 10^{-5}$ cm^2, $b = 1.35 \cdot 10^{-3}$ cm wiedergegeben, wie Tab. 1 zeigt. Nach kleineren Wellenzahlen hin beginnt eine systematische Abweichung, die durch das Vorhandensein der Bande B bedingt ist. Man bringt nun den durch Bande I bedingten Anteil der Gesamtextinktion in Abzug und erhält

Tabelle 1. *Bande I des* $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	log ε (beob.)	log ε (ber. Gl. (8))	log ε (ber. Gl. (11))
18520	0,872	0,868	0,877
18870	1,124	1,122	1,123
19230	1,333	1,333	1,332
19380	1,411	1,407	1,406
19460	1,443	1,443	1,442
19530	1,476	1,473	1,472
19610	1,500	1,505	1,504
20000	1,627	1,630	1,631
20410	1,712	1,712	1,715
20620	1,736	1,737	1,739
20830	1,751	1,751	1,751
20920	1,753	1,753	1,753
21010	1,754	1,754	1,754
21100	1,753	1,753	
21190	1,752	1,751	
21280	1,749	1,746	
21510	1,733	1,729	
21740	1,705	1,703	
22220	1,629	1,623	
22470	1,575	1,571	
22730	1,516	1,511	
22940	1,462	1,459	
22990	1,448	1,447	

die Bande B mit $\nu_{max} = 17400$ cm^{-1}, $\log \varepsilon_{max} = -0{,}13$. Dies ist aus der Tab. 2 zu ersehen.

Der linke Ast der Bande I des $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ läßt sich auch mit Gl. (11) mit $a' = 5.25 \cdot 10^{-6}$ und $n = 2{,}18$ gut darstellen, wie dies aus Tab. I ersichtlich ist. Führt man die Eliminierung von I hiermit durch, dann erhält man für die Bande B $\nu_{max} = 17100$ cm^{-1} und $\log \varepsilon_{max} = -0{,}19$, also keine vollständige Übereinstimmung mit dem obigen Ergebnis, aber doch eine recht brauchbare Näherung.

Nach der Methode von JØRGENSEN[3] erhält man $\nu_{max} = 16400$ cm^{-1}, $\log \varepsilon_{max} = -0{,}34$. Nach dem Verfahren von SHIMURA und TSUCHIDA[17] erhält man $\nu_{max} = 18350$ cm^{-1}, $\log \varepsilon_{max} = +0{,}39$. Diese beiden Verfahren sind also für den vorliegenden Fall unbrauchbar. Die Verwendung der Gleichung von SHIMURA und TSUCHIDA kann sogar zu groben Täuschungen führen, da man mit ihr gelegentlich „verdeckte Maxima" findet, auch wenn in Wirklichkeit gar keine vorhanden sind.

Tabelle 2. *Isolierung der Bande B des* $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

ν (cm^{-1})	ε (beob.)	ε (ber. Gl. (8)	$\varepsilon_{beob} - \varepsilon_{ber}$	log ε Bande B
18350	5,675	5,309	0,366	− 0,437
18180	4,169	3,715	0,454	− 0,343
18020	3,155	2,576	0,579	− 0,237
17700	1,862	1,143	0,719	− 0,143
17540	1,469	0,728	0,739	− 0,131
17390	1,211	0,465	0,746	− 0,127
17240	1,019	0,288	0,731	− 0,136
17090	0,891	0,174	0,717	− 0,144
16950	0,793	0,105	0,688	− 0,162
16810	0,716	0,063	0,653	− 0,185
16670	0,652	0,036	0,616	− 0,210
16530	0,598	0,020	0,578	− 0,238
16390	0,559	0,011	0,548	− 0,261
16260	0,514	0,006	0,508	− 0,294
16130	0,474	0,003	0,471	− 0,327
16000	0,439	0,002	0,437	− 0,360
15870	0,407	0,001	0,406	− 0,391
15750	0,378	0,001	0,377	− 0,424
15630	0,355	0,000	0,355	− 0,450

Dies beruht darauf, daß diese Gleichung einen viel zu steilen Intensitätsabfall liefert. In Abb. 1 sind die Ergebnisse der Kurvenanalyse nach den verschiedenen Verfahren graphisch dargestellt.

Häufig kommt es vor, daß die höhere überlappende Bande nicht einfach ist, sondern sich aus zwei dicht beieinanderliegenden annähernd gleich hohen Banden zusammensetzt. Solche doppelten Banden lassen sich natürlich nicht mehr mit Gl. (8) darstellen, während dies mit Gl. (11) vielfach noch gelingt. In dieser Weise wurde die Isolierung der niedrigen Banden B der Halogenopentamminkobalt(III)-Ionen durchgeführt[8], deren Bande I doppelt ist.

Auch die Banden III der Chloro- und Bromopentamminkobalt(III)-komplexe wurden mit Hilfe von Gl. (11) isoliert.

Die Kurvenanalyse läßt sich nicht mehr in der beschriebenen Weise durchführen, wenn zwei sich überlagernde Banden größenordnungsmäßig gleiche Höhe haben. Hier kann man die Konstanten der beschreibenden Gleichungen nicht ermitteln, da die gemessene Extinktion auch in unmittelbarer Umgebung der Maxima sich aus zwei Anteilen vergleichbarer Größenordnung zusammensetzt.

[8] M. Linhard und M. Weigel, siehe die voranstehende Abhandlung.

In einzelnen Fällen kann man noch durch Einführung von Zusatzannahmen zu brauchbaren Ergebnissen gelangen. Beispielsweise liegen im Spektrum des $[Co(NH_3)_5J]^{++}$ die Banden B und I dicht beieinander und haben größenordnungsmäßig gleiche Intensität[8].

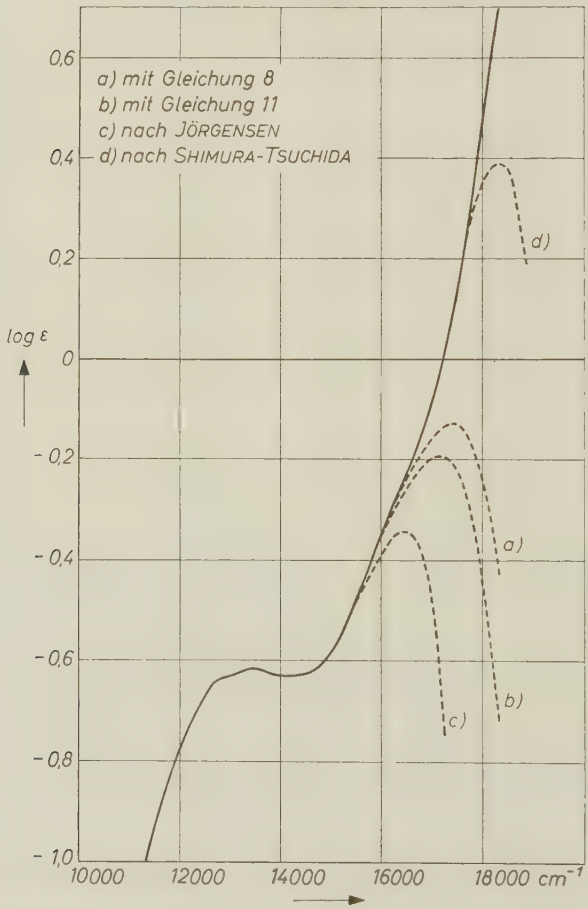


Abb. 1. Kurvenanalytische Isolierung der Bande B des $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ nach verschiedenen Verfahren

Man kann nun in erster Näherung annehmen, daß sich die Bande I dieses Komplexes mit den gleichen Konstanten darstellen läßt wie die des analogen $[Co(NH_3)_5Br]^{++}$. Nur müssen die Werte für ν_{max} und $\log \varepsilon_{max}$ entsprechend geändert werden. Auf diese Weise konnte das

Maximum B des $[Co(NH_3)_5J]^{++}$ noch ermittelt werden, jedoch nur in grober Näherung.

Mit Hilfe ähnlicher Annahmen führte SHIMURA[2] eine Analyse der Spektren von $[Co(NH_3)_5NCS]^{++}$ und $[Coen_2(NCS)_2]^{+}$ durch.

Wenn solche plausiblen Zusatzannahmen nicht möglich sind, wird die Kurvenanalyse sehr erschwert. Es gelang uns z. B. nicht, die Banden Ia und Ib der Halogenopentammin-kobalt(III)-Ionen voneinander zu trennen. Hierzu müßte man aus der gemessenen Extinktion 8 Konstanten ermitteln. Da dies nur durch Probieren geschehen kann, ist eine unverhältnismäßig große Rechenarbeit notwendig. Zudem ist die Meßgenauigkeit auch der modernen Spektrographen nicht groß genug.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß eine Kurvenanalyse auch dann nicht willkürfrei durchführbar ist, wenn die darzustellende Bande Schwingungsaufspaltung zeigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Chemisches Institut der Bergakademie Clausthal

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 326—336 (1957)

Die K-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil III)

Von

KLAUS BÖKE

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 18. 12. 56)

Von der im ersten Teil dieser Arbeit aufgeführten Liste der untersuchten Verbindungen sind hier die restlichen Meßkurven wiedergegeben. Die bisher durchgeführte Ordnung nach den Liganden, die die Kurvenform bestimmen, läßt sich hier nicht mehr streng aufrechterhalten, da bei den meisten Komplexen die analogen Verbindungen der anderen Übergangselemente fehlen.

Weiterhin wird beschrieben, wie sich die Absorptionskurven in die von RUCH[1] für die Komplexverbindungen entwickelte Theorie der Molekülniveaus einfügen lassen. Abschließend werden die rein empirischen Aussagen zusammengestellt, die sich bis jetzt aus dem gesamten experimentellen Material ziehen lassen.

I. Einleitung

In einer neueren Arbeit haben COTTON, BALLHAUSEN und HANSON[2] eine Reihe von Cu-Verbindungen untersucht. Sie erklären die Entstehung des Doppelmaximums bei den Komplexen der Form $Cu(NH_3)_4^{++}$ durch einen Einfluß des Kristallfeldes. (Vgl. hierzu Teil 2, Abb. 4 und 5.) Dieser Schluß liegt nahe, denn im Kristallfeld so niedriger Symmetrie werden auch die p-Niveaus aufgespalten. Die Absorptionskurven anderer Amminkomplexe [z. B. $Ni(NH_3)_6Cl_2$, $Co(NH_3)_6(NO_3)_3$], die den Autoren nicht bekannt waren, zeigen jedoch die gleiche Struktur ebenfalls mit dem Doppelmaximum. Da diese Komplexe aber zur Symmetriegruppe O_h^5 gehören, in der keine Aufspaltung der p-Niveaus auftreten kann, läßt sich die Entstehung des Doppelmaximums nicht auf einen Einfluß des Kristallfeldes zurückführen.

[1] E. RUCH, S.-B. math.-naturwiss. Abt. Bayer. Akad. Wiss. München **20** (1954) 347.

[2] F. A. COTTON, C. J. BALLHAUSEN und H. P. HANSON, J. Chem. Physics **25** (1956) 617.

Man muß also das Doppelmaximum als charakteristische Eigenschaft der Amminkomplexe ansehen, da es unabhängig von der Kristallsymmetrie auftritt.

Hieraus läßt sich bereits erkennen, wie wichtig es ist, ein möglichst umfangreiches experimentelles Material vorliegen zu haben.

Da bei den meisten der hier behandelten Substanzen die analogen Verbindungen der anderen Übergangsmetalle noch nicht untersucht wurden, ist es nicht mehr möglich, die Ordnung nach den Liganden beizubehalten. Aus dem gleichen Grund kann auch die ausführliche Diskussion der Absorptionskurven der verschiedenen Komplextypen nicht weiterhin durchgeführt werden, und es ist zweckmäßig, die einzelnen Substanzen nur kurz zu besprechen. Eingehender sollen nur die Verbindungen betrachtet werden, bei denen es sich um einen Übergang zwischen zwei Komplextypen handelt.

II. Diskussion der einzelnen Meßkurven

Die Absorptionskurve für das metallische Chrom stimmt in großen Zügen mit früheren Messungen überein, jedoch sind in den älteren Arbeiten infolge der geringeren Meßgenauigkeit die bei 5 und 13 Volt auftretenden Vormaxima nicht zu erkennen.

Die 3 unteren Kurven der Abb. 1 ähneln sich weitgehend, so daß wir in Übereinstimmung mit der bisherigen Auffassung den Chrom-Alaun als Ionenkomplex ansprechen dürfen. Das gleiche gilt auch für die in Abb. 6 wiedergegebenen Absorptionskurven der Alaune des 2- und 3-wertigen Eisens.

Wie bereits im Teil 2 dieser Arbeit ausgeführt wurde, bestimmen die Liganden die Gestalt der Absorptionskurve. So zeigen alle Carbonyle die für das $Cr(CO)_6$ in Abb. 2 aufgeführte Kurve mit einer tiefen Einsattelung bei 23 Volt. Bis auf eine erklärbare Ausnahme haben alle Komplexe mit Kohlenstoffringen eine Absorptionskurve, die der K-Kante für das $Co_2(C_5H_5)_5$ in Abb. 7 gleicht. Die Messung des Komplexes $(C_5H_5)Cr(CO)_2(NO)$ ergab eine Kurve, die genau in der Mitte zwischen beiden Komplextypen liegt. Das ist einleuchtend, denn es ist anzunehmen, daß das Cr teils an die CO-Gruppen, teils an den C_5H_5-Ring gebunden ist. Daß sich diese Schlußweise nicht nur auf den eben erwähnten Fall beschränkt, werden wir noch an mehreren Beispielen sehen. Auch beim $Cr(CN\langle\bigcirc\rangle)_6$ ist die Einsattelung bei 25 Volt schwächer als bei den Cyanokomplexen, d. h. daß bei den Isonitrilen die Kohlenstoffringe an der Komplexbildung mit beteiligt sind.

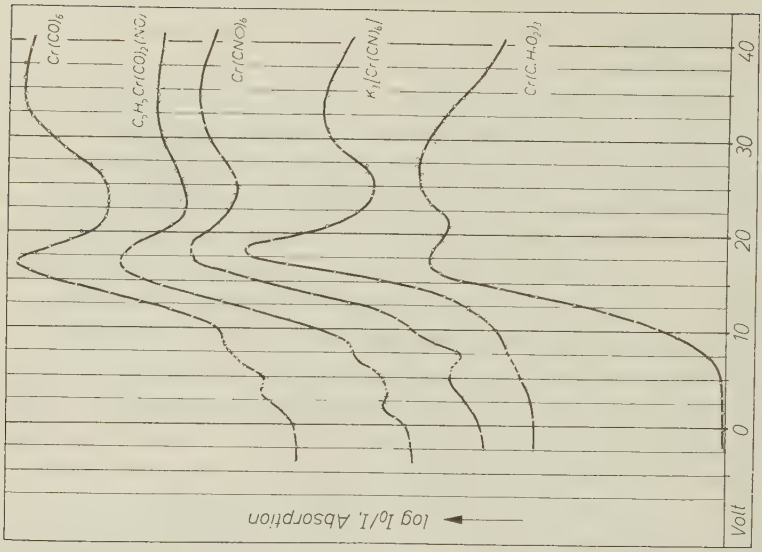


Abb. 2. Absorptionskurven verschiedener *Cr*-Komplexe

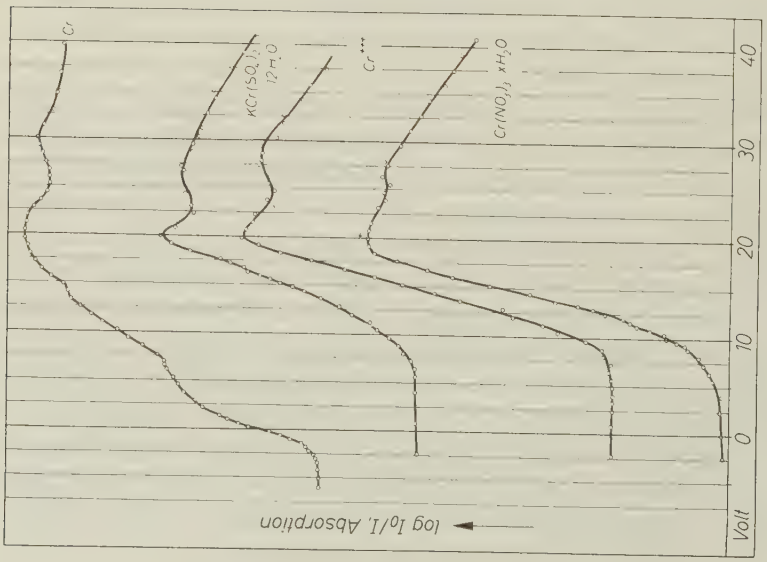


Abb. 1. *Cr*-Metall und einfache *Cr*-Verbindungen

Die in Abb. 3 gezeichnete Absorptionskurve des Komplexes $Cr(S_2C_3H_5O)_3$ weicht vollkommen von den bisher besprochenen Kurvenformen ab. Die gleiche abnorme Kurvenform findet sich auch bei den Komplexen Ni-Dithiobenzoat und $Ni(SN)_4$ (vgl. Abb. 8) sowie bei dem Komplex $[Fe_4S_3(NO)_7]NH_4$, der im Rahmen einer noch laufenden Untersuchung gemessen wurde.

Es dürfte ziemlich sicher sein, daß diese grundlegende Gestaltsänderung der Absorptionskurve von der Beteiligung des Schwefels an der Bindung herrührt. Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich bekanntlich auch bei magnetischen Messungen, bei denen eine große Anzahl von Schwefelverbindungen abnorme Werte liefert. Ausgenommen sind hierbei Verbindungen wie z. B. Sulfat, bei denen der Schwefel einer eigenen Gruppe angehört.

Die beiden unteren Kurven der Abb. 3 fügen sich gut in die im Teil 2 durchgeführte Zusammenstellung der Amminkomplexe ein. Auch hier sieht man wieder, daß das für die Amminkomplexe charakteristische Doppelmaximum selbst dann erhalten bleibt, wenn man eine NH_3-Gruppe durch einen anderen Liganden ersetzt.

Die Kurve für das Kaliumpermanganat in Abb. 4 besitzt die gleiche Form wie die Kanten des Chromats und Bichromats (Teil 2, Abb. 8). Die starke $4p$-Absorption bei 5 Volt läßt sich auch hier auf das völlig freie $4p$-Niveau zurückführen. Daß das $4p$-Maximum nicht noch stärker erscheint, liegt nur an der Absorptionsfolie, die sich wegen der großen chemischen Aktivität des Permanganats nicht gleichmäßig genug herstellen ließ.

Der Komplex $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ nimmt eine Zwischenstellung zwischen den beiden Komplextypen Carbonyle und Ringverbindungen ein. Wir haben also ähnliche Verhältnisse wie bei dem in Abb. 2 aufgeführten Komplex $(C_5H_5)Cr(CO)_2(NO)$, nur daß hier 3 statt 2 Carbonylgruppen am Zentralion sitzen. Wie man aus Abb. 5 sieht, liegt die Absorptionskurve zwischen denen der beiden Komplextypen. Wegen des höheren Gehaltes an CO-Gruppen liegt sie jedoch näher an der des reinen Carbonylkomplexes. Man sieht das besonders deutlich an der geringen Abschwächung der für die Carbonyle charakteristischen Einsattelung bei 25 Volt.

Für die beiden Cyanokomplexe der Abb. 5 läßt sich das für die Amminkomplexe von Abb. 3 Ausgeführte übertragen. Auch hier ergibt sich die für die Cyanokomplexe charakteristische Kurve, selbst wenn eine CN-Gruppe durch einen anderen Liganden ersetzt wird.

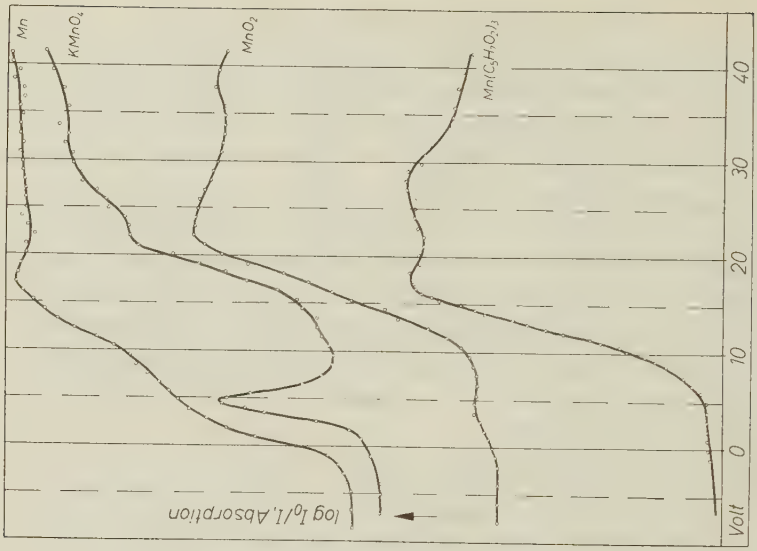


Abb. 4. *Mn*-Metall und *Mn*-Verbindungen

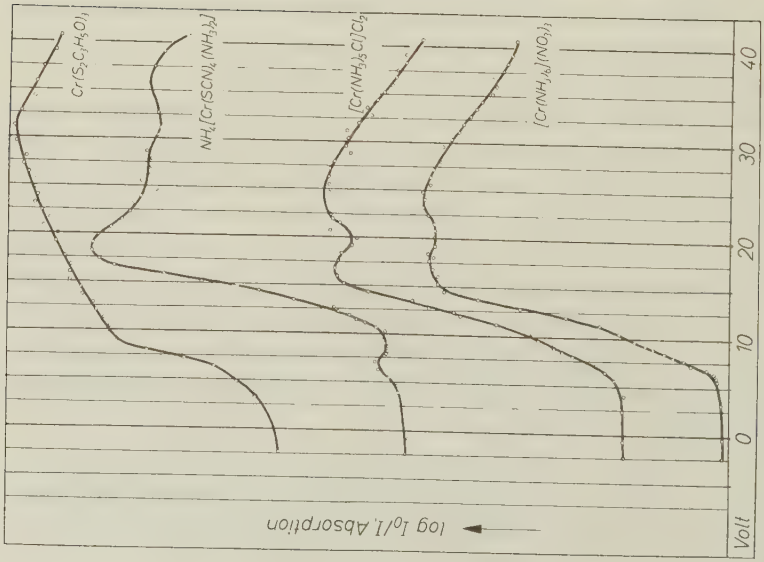


Abb. 3. Absorptionskurven verschiedener *Cr*-Komplexe

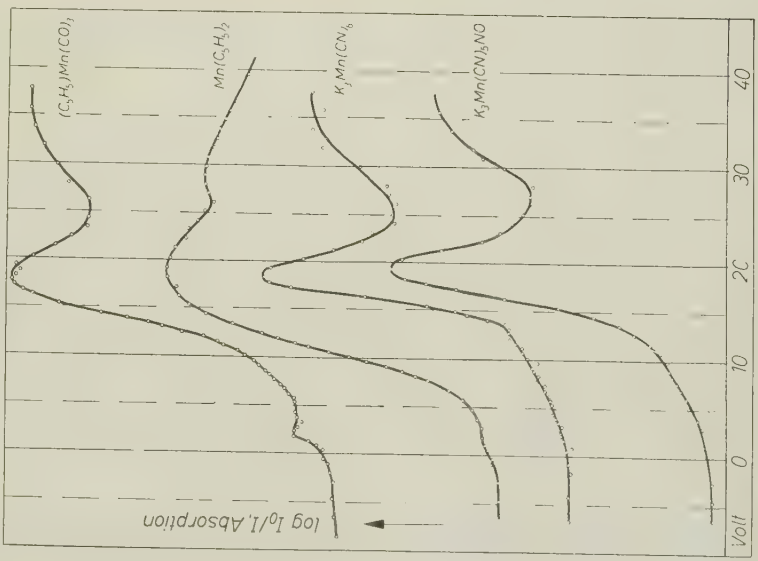


Abb. 5. Absorptionskurven verschiedener *Mn*-Komplexe

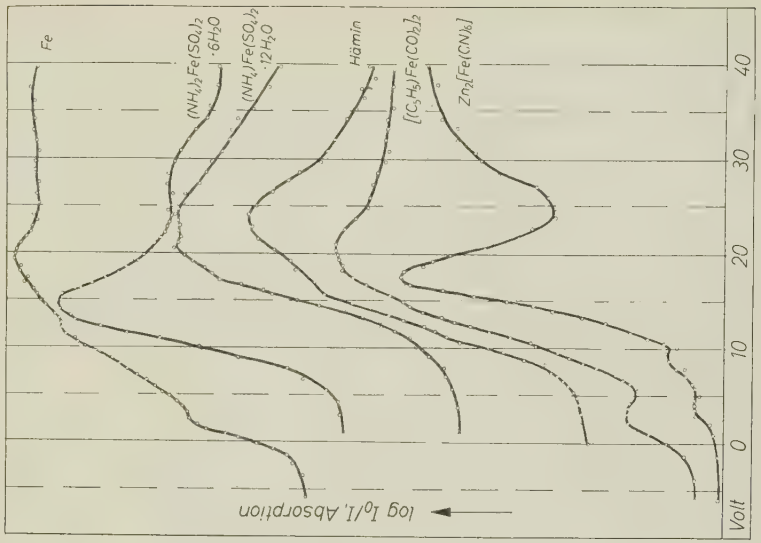


Abb. 6. *Fe*-Metall und *Fe*-Komplexe

Die beiden Alaune des Eisens (Abb. 6) wurden bereits bei der Beschreibung des Chromalauns (Abb. 1) erwähnt. Da ihre Absorptionskurven weitgehend den Kurven der entsprechenden Fe-Ionen in wäßriger Lösung gleichen, kann man sie als Ionenkomplexe bezeichnen.

Für den zweikernigen Komplex $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ läßt sich das in Teil 2 über das Cobaltcarbonyl Gesagte übertragen. Bei beiden Kernen fehlt im $4p$-Niveau ein Elektron, wodurch die bei 3 Volt auftretende Vorabsorption verursacht wird. Der Diamagnetismus dieses Komplexes würde dann fordern, daß der Spin beider Kerne entgegengesetzt gerichtet ist und sich somit aufhebt. Die Verhältnisse bei mehrkernigen Komplexen werden im Rahmen einer zur Zeit laufenden Arbeit genauer untersucht.

Die Absorptionskurven der Komplexe $K_2[Co(SCN)_4]$ (Abb. 7) und $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ (Abb. 3) stimmen nahezu überein, so daß wir sie als charakteristisch für SCN-Liganden ansehen dürfen. Die Messung der Chrom-Kante des Komplexes $Fe(C_9H_{11})_2Cr(SCN)$ bei einer noch laufenden Untersuchung zeigte praktisch den gleichen Kurvenverlauf, d. h. zwischen dem Chrom und dem Rhodanid dürfte eine Komplexbindung bestehen. Die Absorptionskurve für $[Co(CN\bigcirc)_5]ClO_4$ läßt sich genau so wie die Kurve für $Cr(CN\bigcirc)_6$ Abb. 2 deuten.

Die beiden oberen Kurven der Abb. 8 wurden bereits bei Abb. 3 besprochen.

Die Absorptionskurven der von Herrn Prof. HEIN (Jena) hergestellten Komplexe (Abb. 9 und 10) seien der Vollständigkeit halber wiedergegeben.

III. Deutung der Kurven mit der Theorie der Molekülniveaus

Das zur Deutung der Absorptionskurven verwendete Kästchenschema lieferte Aussagen, die gut mit dem Experiment übereinstimmten. Andererseits ist sicher, daß es die wahren im Komplex vorliegenden Verhältnisse nur grob wiedergibt. Es sollen deshalb aus der von RUCH auf Komplexe angewandten molecular-orbital-Theorie die Aussagen zusammengestellt werden, die für die Deutung der K-Kanten-Feinstruktur wichtig sind. Es genügt hierbei, sich auf die p-orbitals (bzw. der aus ihnen hervorgegangenen orbitals) zu beschränken, da nur diese für die Feinstruktur von Bedeutung sind, wenn wir von unerlaubten Übergängen absehen.

1. Durch die Komplexbildung spalten die Terme des Zentralatoms und des Ligandensystems in energetisch tiefliegende bonding

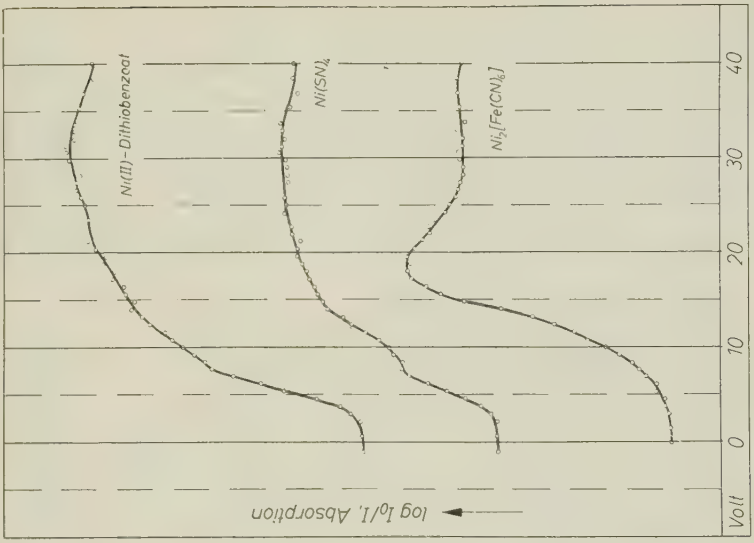


Abb. 8. Absorptionskurven verschiedener *Ni*-Komplexe

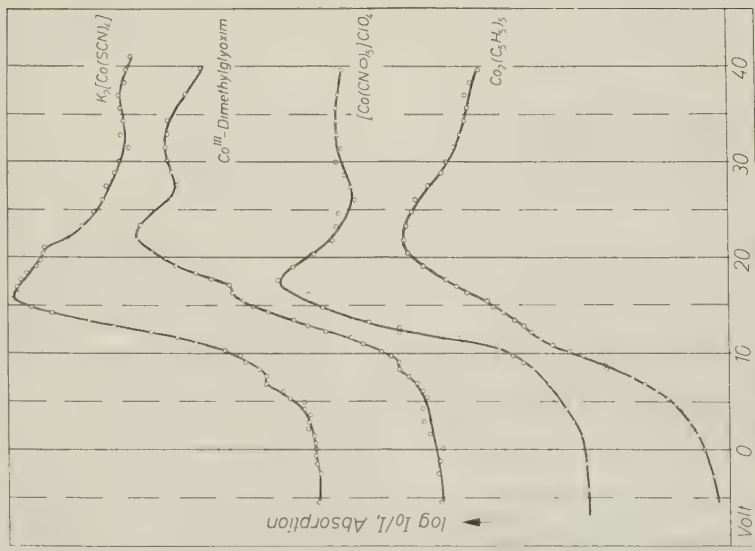


Abb. 7. Absorptionskurven verschiedener *Co*-Komplexe

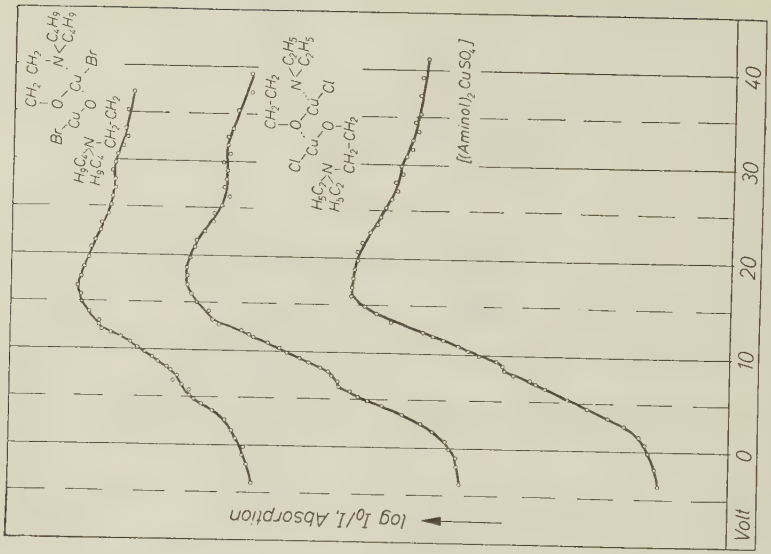


Abb. 10. Absorptionskurven HEINscher *Cu*-Komplexe

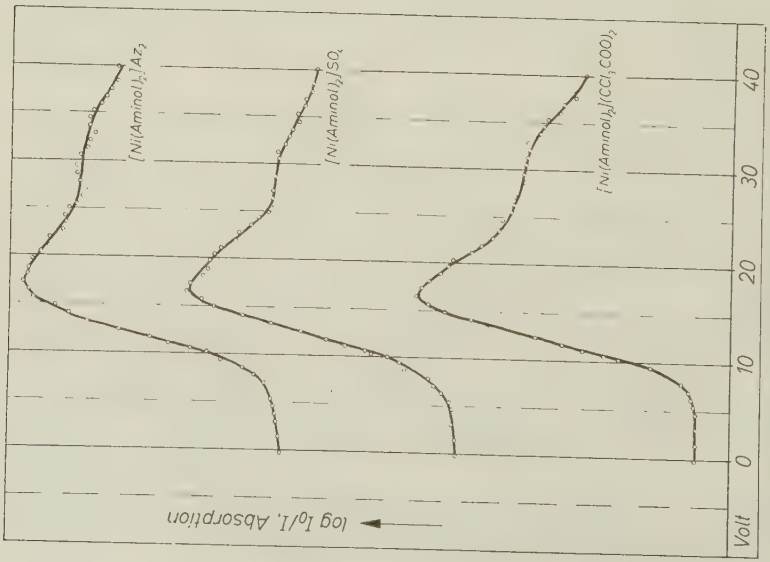


Abb. 9. Absorptionskurven HEINscher *Ni*-Komplexe

orbitals und in energetisch hochliegende antibonding orbitals auf (vgl. Abb. 11). Die Größe der Aufspaltung ist mit ein Maß für die Festigkeit der Bindung.

2. Die Theorie kann schwer quantitative Angaben über die Größe der Aufspaltung machen, sie kann jedoch voraussagen, wie die antibonding orbitals durch die Symmetrie aufspalten.

3. Für die Röntgenabsorption kommen nur die antibonding orbitals in Frage, da die bonding orbitals besetzt sind.

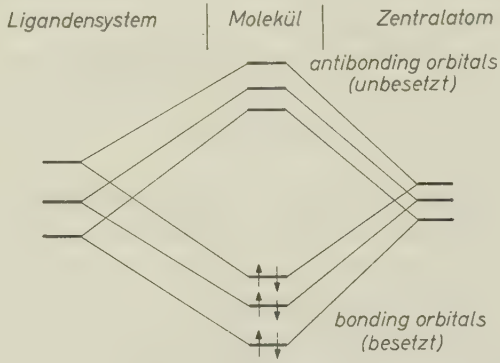


Abb. 11. Schema der Termaufspaltung

4. Ein sich nicht an der Komplexbindung beteiligender $4p$-Term des Zentralatoms spaltet nicht auf und verursacht ebenfalls eine Absorption.

5. Das Hauptmaximum ist den $4p$-antibonding orbitals zuzuordnen. Es ist jedoch möglich, daß sie in die Nähe von $5p$ rücken und durch das mangelnde Auflösungsvermögen des Spektrographens nicht mehr von ihm getrennt werden können.

Die hauptsächlich interessierende Frage, ob bei einem Komplex bei niedrigen Energien ein deutliches Vormaximum auftritt, läßt sich leicht ins neue Bild übersetzen: Das z. B. bei $K_2[Ni(CN)_4]$ auftretende Vormaximum bedeutete bisher, daß beim Ni in $4p$ zwei Elektronen fehlen, während wir jetzt sagen, daß sich von den drei mit je 2 Elektronen besetzbaren $4p$-Termen des Ni nur zwei an der Komplexbindung beteiligen.

Der Hauptvorteil bei einer Deutung der Absorptionskurven nach der Theorie der Molekülniveaus dürfte jedoch darin liegen, daß die vielen schwächeren Vormaxima — die bisher als verbotene Übergänge

aufgefaßt wurden — nun sicherer zugeordnet werden können. Deshalb erscheint es sehr aussichtsreich, den hier angedeuteten Weg weiter zu verfolgen.

Eine Reihe empirischer Tatbestände kann man ganz unabhängig von jeder Theorie aus dem jetzt vorliegenden Material herauslesen. Diese bei den einzelnen Komplextypen aufgestellten Aussagen seien nachfolgend nochmals zusammengefaßt.

IV. Zusammenstellung der empirischen Aussagen

1. Die Form der Absorptionskurve hängt praktisch nicht vom Zentralatom, sondern nur von den Ligandengruppen ab. So haben alle Carbonyle, Cyanokomplexe, Amminkomplexe usw. Kurvenformen, die für den jeweiligen Komplextypus charakteristisch sind.
2. Die für einen bestimmten Komplex charakteristische Absorptionskurve ändert sich nur wenig, wenn man einen kleinen Teil der Liganden durch andere ersetzt.
3. Besitzt ein Komplex zwei verschiedene Arten von Liganden, so liegt seine Absorptionskurve zwischen den beiden für die betreffenden Ligandenarten charakteristischen Kurven.
4. Punkt 1 trifft nicht zu:
   a) für Komplexe, die eine $4p$-Vorabsorption zeigen (z. B. $K_2[Ni(CN)_4]$) im Bereich dieser linienhaften Vorabsorption,
   b) für Komplexe, deren Bindungsverhältnisse sich vollkommen von denen der anderen Komplexe unterscheiden, die unter diesen Komplextypus zusammengefaßt werden, z. B. $Zn(C_6H_5)_2$ in der Gruppe der Komplexe mit Kohlenstoffringen.

Herrn Prof. Dr. G. JOOS danke ich für sein stetes förderndes Interesse, Herrn Dozenten Dr. E. O. FISCHER für die sorgsame Herstellung der Substanzen und Herrn Dozenten Dr. E. RUCH für anregende Diskussionen.

Weiter bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung einer zerlegbaren Röntgenröhre zu Dank verpflichtet.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule

Zeitschrift für physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 337—341 (1957)

Das eingeschränkte Fermigas

1. Teil: Das ideale Gas

Von

HERMANN HARTMANN und WILTRAUT ILSE

(Eingegangen am 2. 1. 57)

Zusammenfassung

Es wird Fermistatistik für den Fall eines idealen Gases entwickelt, dessen Bewegung auf den Raum zwischen zwei nahe benachbarten Ebenen eingeschränkt ist. Dabei treten wesentliche Unterschiede gegenüber dem Fall des uneingeschränkten Fermigases auf.

Es liegt nahe, die Gesamtheit der π-Elektronen im Molekül eines kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffes durch das Modell eines Fermigases darzustellen, dessen Bewegung auf den Raum zwischen zwei zueinander parallelen Ebenen eingeschränkt ist. Bei der Behandlung dieses Modells stellt sich bald heraus, daß auf ein so eingeschränktes Fermigas die Beziehungen der gewöhnlichen Fermistatistik nicht anwendbar sind, daß vielmehr der Grenzfall, in dem der Abstand D der beiden Ebenen gegen Null geht, einen Ausartungsfall der Fermistatistik darstellt, der auch ganz unabhängig von dem konkreten Ausgangsproblem Interesse beanspruchen kann, weil bei ihm die charakteristischen Züge der Fermistatistik analytisch viel einfacher in Erscheinung treten als beim allgemeinen Fall. Wir behandeln deshalb in dieser ersten Abhandlung das ideale eingeschränkte Fermigas gesondert und bringen die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Teilchen des speziellen Elektronengases und die Anwendungen in den folgenden Teilen.

1. Der Impulsraum des eingeschränkten Fermigases

Jeweils im Abstand $D/2$ von der x, y-Ebene eines rechtwinkligen cartesischen Koordinatensystems mögen sich zwei Ebenen befinden. Durch Anbringung zweier Paare einander paralleler seitlicher Be-

randungen wird ein flacher Kasten von quadratischem Grundriß (Quadratseite a) gebildet, in dem sich N Teilchen eines idealen Gases befinden mögen, für die das Ausschließungsprinzip gelten soll. Die Grundfläche des Kastens ist $F = a^2$, sein Volumen $V = a^2 D$. Die mittlere Flächendichte der Teilchen ist $\varrho^* = N/F$.

Die Eigenfunktionen der Translation im Kasten sind die Amplitudenfunktionen stehender Wellen, von denen jede durch drei Quantenzahlen n_x, n_y, n_z charakterisiert ist. Der zu einer solchen Eigenfunktion gehörende Energieeigenwert ist bekanntlich:

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8m}\left\{\frac{1}{a^2}(n_x^2 + n_y^2) + \frac{1}{D^2} n_z^2\right\}. \tag{1}$$

Wir interessieren uns für den Fall, daß unter Konstanthaltung von ϱ^* die Zahl D/a gegen Null geht. Das würde bei Konstanthaltung von N bedeuten, daß D gegen Null gehen soll. Für diesen Fall folgt aus (1), daß der energetische Abstand zwischen dem Translationsgrundzustand ($n_x = n_y = n_z = 1$) und dem ersten Zustand, bei dem $n_z > 1$ ist, gegen Unendlich geht und daß auch die Zahl der Zustände, die zwischen beiden liegen, über alle Grenzen wächst. Bei der Entwicklung einer Statistik, die für endliche Temperaturen gelten soll, brauchen wir dann nur diejenigen Translationszustände zu berücksichtigen, für die n_z konstant gleich eins ist. Für die uns interessierenden Energieeigenwerte gilt unter diesen Umständen nach (1)

$$\varepsilon(n_x, n_y) = \varepsilon_0 + \frac{h^2}{8\,m\,a^2}(n_x^2 + n_y^2) \tag{2}$$

mit

$$\varepsilon_0 = \frac{h^2}{8\,m\,D^2}. \tag{3}$$

Die in (2) auftretenden Quantenzahlen n_x, n_y hängen mit den cartesischen Impulskomponenten p_x, p_y nach

$$\frac{h^2}{4\,a^2} n_x^2 = p_x^2 \qquad \frac{h^2}{4\,a^2} n_y^2 = p_y^2 \tag{4}$$

zusammen, so daß wir für (2) auch

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon^*, \qquad \varepsilon^* = \frac{1}{2\,m} p^{*2} \tag{5}$$

schreiben können. p^* ist der Betrag der Projektion p^* des Impulsvektors p auf die p_x, p_y-Ebene des Impulsraumes.

Aus (5) folgt, daß in dem uns interessierenden Teil des Impulsraumes (der, wie wir zeigen werden, im Grenzfall $D \to 0$ den ganzen

Impulsraum umfaßt) die Flächen konstanter Energie nicht, wie beim unbeschränkten Gas, Kugelflächen um den Nullpunkt, sondern Kreiszylinderflächen um die p_z-Achse sind.

Da für alle interessierenden Zustände der Erwartungswert $\overline{p_z}$ von p_z gleich Null ist, interessiert uns also die Impulsraumschicht um die p_x, p_y-Ebene. Die Dicke Δ dieser Schicht ergibt sich aus der Unbestimmtheitsrelation zu

$$\Delta = \frac{h}{4\pi D}. \tag{6}$$

Δ geht gegen Unendlich, wenn D gegen Null geht.

Die Impulsraumzellen, deren zugehörige Energien kleiner als ε (5) sind, erfüllen im Impulsraum den zylinderförmigen Bereich $\pi p^{*2} \Delta$. Das ihnen entsprechende Phasenraumvolumen Φ erhalten wir durch Multiplikation mit dem Behältervolumen V zu:

$$\Phi = \frac{hF}{4} p^{*2}. \tag{7}$$

Da der Inhalt einer Phasenraumzelle h^3 ist, gilt, wenn n die Zahl der Phasenraumzellen mit Energien unter ε (5) bedeutet, andererseits

$$\Phi = nh^3. \tag{8}$$

Aus (7) und (8) folgt:

$$n = \frac{F}{4h^2} p^{*2} \qquad \text{bzw.} \qquad dn = \frac{F}{2h^2} p^* \, dp^*. \tag{9}$$

Schließlich folgt aus (9) und (5):

$$dn = \frac{mF}{2h^2} d\varepsilon^*. \tag{10}$$

Die Translationsterme sind also auf der Energieskala von ε_0 an gleichmäßig verteilt.

2. Der Fall $T = 0$

Der Energieinhalt E des eingeschränkten Gases setzt sich allgemein aus einem Glied $E_0 = N\varepsilon_0$ und einem Glied E^* zusammen, das von der Bewegung der Teilchen parallel zur x, y-Ebene herrührt:

$$E = E_0 + E^*, \qquad E_0 = N\varepsilon_0. \tag{11}$$

Beim energieärmsten Zustand des Gases ($T = 0$) besetzen die Bildpunkte der N Teilchen je einfach die N energieärmsten Phasenraumzellen. Der dann auftretende maximale p^*-Wert P^* ergibt sich aus (9) zu:

$$P^* = 2h\, \varrho^{*1/2}. \tag{12}$$

Damit errechnet sich E^* zu

$$E^* = \int_0^{P^*} \varepsilon^* \, dn = \frac{h^2}{m} \varrho^* N \,, \tag{13}$$

so daß für die Gesamtenergie

$$E = N\left(\varepsilon_0 + \frac{h^2}{m} \varrho^*\right) \tag{14}$$

resultiert.

Besetzen zwei Schwärme von je $N/2$ Teilchen unabhängig voneinander jeder die $N/2$ energieärmsten Zustände (Fall des Elektronengases in nullter Näherung), so wird die Gesamtenergie E_e in diesem Fall

$$E_e = N\left(\varepsilon_0 + \frac{h^2}{2\,m} \varrho^*\right). \tag{15}$$

Der Energieinhalt ist eine lineare Funktion der Flächendichte ϱ^*.

3. Der Fall $T \neq 0$

Für die Besetzungszahlen dz der Phasenraumzellen gilt das Fermische Verteilungsgesetz:

$$dz = f \, dn \qquad f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{\varepsilon}{k\,T}} + 1}. \tag{16}$$

A ist der Entartungsparameter, der aus der Normierungsbedingung

$$\int dz = N \tag{17}$$

zu ermitteln ist. Während diese Integration im allgemeinen Fall sehr unbequeme Schwierigkeiten bereitet, ist sie hier elementar auszuführen. Mit (10) und (5) ergibt sich

$$N = \frac{m\,k\,T\,F}{2\,h^2} \ln\left(1 + A\, e^{-\frac{\varepsilon_0}{k\,T}}\right) \tag{18}$$

und daraus folgt für den Entartungsparameter

$$A = e^{\frac{\varepsilon_0}{k\,T}} \left(e^{\frac{2\,h^2}{m\,k\,T} \varrho^*} - 1\right). \tag{19}$$

Damit kann jetzt auch das Verteilungsgesetz explizit in geschlossener Form angegeben werden. Es lautet

$$f = \frac{1}{\frac{1}{e^{\frac{2\,h^2}{m\,k\,T} \varrho^*} - 1} \; e^{\frac{\varepsilon^*}{k\,T}} - 1}. \tag{20}$$

Bei der Berechnung des Energieinhaltes für den Fall endlicher Temperatur treten ähnlich wie in der gewöhnlichen Fermistatistik Integrationsschwierigkeiten auf. Es lassen sich aber in Anlehnung an die Überlegungen von SOMMERFELD[1] zum allgemeinen Fall auch hier für fast vollständige und fast verschwindende Entartung Entwicklungen angeben, auf deren Wiedergabe wir deshalb verzichten können.

Wir wollen lediglich den Fall verschwindender Entartung etwas näher betrachten. Er tritt ein, wenn $2h^2\,\varrho^*/mkT$ sehr klein ist. Dann geht das Verteilungsgesetz (20) praktisch in

$$f \approx \frac{2h^2}{mkT}\,\varrho^*\,e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}} \tag{21}$$

über. Damit errechnet sich aber der Energieinhalt zu

$$E = \int \varepsilon f \,\mathrm{d}n \approx N(\varepsilon_0 + kT) \tag{22}$$

und die spezifische Wärme zu

$$C \approx Nk. \tag{23}$$

Das eingeschränkte Gas benimmt sich also, wie zu erwarten war, wie ein Gas mit zwei thermischen Freiheitsgraden pro Teilchen.

4. Der Fall $0 < D/a \ll 1$

Für diesen Fall des nahezu vollzogenen Grenzüberganges bleiben, wie aus der Art der Ableitung zu ersehen ist, die für $T = 0$ gewonnenen Ergebnisse gültig, wenn

$$\frac{P^{*2}}{2m} < \frac{3h^2}{8mD^2} \tag{24}$$

oder

$$\varrho^* < \frac{3}{16D^2} \tag{25}$$

ist. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, werden bei Energiezufuhr von $T = 0$ an zunächst nur Zustände angeregt, bei denen n_z ebenfalls gleich eins bleibt. Umgekehrt kann man die für $T = 0$ abgeleiteten Ergebnisse als zutreffend annehmen, wenn man ein solches Anregungsverhalten empirisch bei einem konkreten System der betrachteten Art feststellt.

Die für $T \neq 0$ hergeleiteten Ergebnisse bleiben praktisch gültig, solange die mittlere Energie pro Teilchen klein gegen die Anregungsenergie des Zustandes ($n_x = n_y = 1$, $n_z = 2$) vom Grundzustand ($n_x = n_y = n_z = 1$) aus ist.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

[1] A. SOMMERFELD, Z. Physik 47 (1928) 819.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 342—357 (1957)

Über das interkristalline Eindringen von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Mischkristall-Konzentration

Von

L. Graf und H. Klatte

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. 1. 57)

Bei früheren Untersuchungen zum Problem der Spannungskorrosion homogener Mischkristalle hatten wir erstmals festgestellt, daß die Korngrenzen von Mischkristallen offensichtlich ein beträchtlich höheres Reaktionsvermögen besitzen als die Korngrenzen unlegierter Metalle[1]. Es war nun anzunehmen, daß dieser „Mischkristall-Effekt" sich auf verschiedene Eigenschaften der Mischkristalle auswirken würde. So sollte hierdurch z. B. die interkristalline Diffusionsgeschwindigkeit merklich erhöht werden, und dies bestätigten auch einige Vorversuche. Es wurde daher eine eingehendere Untersuchung über das interkristalline Eindringen von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristalle technischer Reinheit durchgeführt und insbesondere die Abhängigkeit der Eindringungsgeschwindigkeit von der Mischkristallkonzentration zu bestimmen versucht. Das interkristalline Eindringen flüssiger Metalle ist auch von technischem Interesse, z. B. im Hinblick auf die Lotbrüchigkeit.

Zur Bestimmung der mittleren Eindringungsgeschwindigkeit des Quecksilbers ließ sich hierbei ein sehr einfaches Verfahren anwenden, nämlich die Abnahme der Zugfestigkeit der Proben in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer des Quecksilbers. Denn die Verbindung der Kristallite wird infolge Amalgambildung praktisch gelöst, und außerdem dringt das Quecksilber ziemlich gleichmäßig an allen (Großwinkel-) Korngrenzen in das Gefüge ein, wie die mikroskopische Untersuchung von Längs- und Querschliffen einiger Proben ergeben

[1] L. Graf und J. Budke, Z. Metallkunde **46** (1955) 378; L. Graf und H. Klatte, Z. Metallkunde, **46** (1955) 673; Z. physik. Chem. **10** (1957) 306.

hat. Auf diese Weise läßt sich sehr rasch ein allgemeiner Überblick über die interkristalline Eindringungsgeschwindigkeit des Quecksilbers und ihre Abhängigkeit von der Mischkristallkonzentration gewinnen, da die Festigkeitsabnahme bei einseitig mit Quecksilber benetzten Blechproben direkt proportional zur Eindringtiefe desselben ist. Außerdem können bei Kenntins der Eindringtiefe die interkristallinen Diffusionskoeffizienten näherungsweise berechnet werden. Inwieweit es sich hier allerdings um einen „reinen" Diffusionsvorgang handelt, sei zunächst noch dahingestellt. Wie aus der Lösung der interkristallinen Bindung folgt, überlagert sich dem Diffusionsvorgang jedenfalls noch eine Reaktion des eingedrungenen Quecksilbers mit dem Mischkristall, wobei sich nicht nur Amalgame bilden, sondern auch die Atome der Mischkristallkomponenten im flüssigen Quecksilber gelöst werden. Dadurch wird vermutlich das Nachfließen des Quecksilbers entlang den Korngrenzen, möglicherweise durch Kapillareffekte, erleichtert. Hierauf werden wir in der vorliegenden Untersuchung nicht näher eingehen.

Ferner ist hier noch vorauszuschicken, daß die Eindringtiefe des Quecksilbers nur dann mittels der Abnahme der Zugfestigkeit der Proben richtig erfaßt wird, wenn das Quecksilber *vor dem Zerreißen* der Proben sorgfältig von diesen entfernt worden war. Läßt man es beim Zugversuch auf den Proben, dann wird die Festigkeit derselben sehr viel stärker herabgesetzt als der Eindringtiefe des Quecksilbers entspricht. Dies ist auf einen weiteren „Mischkristall-Effekt" zurückzuführen, der darin besteht, daß plastisch sich verformende Bereiche in einem Mischkristall ein beträchtlich höheres Reaktionsvermögen besitzen als in einem unlegierten Metall (Reaktionssteigerung „in statu deformandi"). Eine einmal begonnene Rißentwicklung, wie sie durch interkristallin eindringendes Quecksilber verursacht wird, erfährt hierdurch eine außerordentliche Beschleunigung, wenn im Kerbgrund der Risse bei Zugbeanspruchung infolge Spannungsüberhöhung eine plastische Verformung auftritt. Aus diesem Grund muß während der Einwirkungsdauer des Quecksilbers jegliche Zugbeanspruchung der Proben, auch durch Eigenspannungen, vermieden werden. Dieser Effekt ist in der obenzitierten Arbeit[1] von L. Graf und H. Klatte bereits eingehend besprochen worden.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurden technische Messingbleche mit 90, 72 und 67 Gewichts-% Kupfer sowie Kupfer-Gold-Legierungen (Bleche und Drähte) mit 10, 50, 75 und 90 Atom-% Gold

verwendet, die aus umgeschmolzenem Elektrolytkupfer und ebensolchem Gold hergestellt worden waren[2]. Die Analysen der Messingbleche sind in Tab. 1 zusammengestellt. Alle Legierungen waren vor den Versuchen bei 750 °C 30 Minuten geglüht und dann in Wasser abgeschreckt worden. Merkliche Abschreckspannungen sind bei den nur 0,12 mm dicken Blechproben bzw. bei den 1 mm dicken Drähten nicht zu befürchten. Um auch noch geringe Effekte der Quecksilbereinwirkung auf die Festigkeit der Proben zu erfassen, sind Versuchsproben mit großer Oberfläche bei kleinem Volumen am geeignetsten.

Tabelle 1. *Spektralanalysen von Kupfer und Ms 67 und 72*

	Cu %	*Ms 67* %	*Ms 72* %
Cu	99,83	67,29	72,17
Pb	0,01	0,04	0,01
Sn	0,01	0,01	0,01
Mn	0,001	0,002	0,001
Fe	0,1	0,01	0,01
Al	0,01	0,01	0,01
Ni	0,01	0,01	0,01
Mg	0,002	0,001	0,001
Si	0,005	0,005	0,005
P	?	0,002	0,001
Bi	0,001	0,001	0,001
Sb	0,003	0,003	0,003
Cd	0,001	0,001	0,002
Zn	0,01	Rest	Rest

Daher verwendeten wir zunächst normalisierte Zugproben von 10 mm Breite, die aus 0,12 mm dicken Blechstreifen herausgefräst worden waren. Die Blechproben wurden auf einer Seite in der Mitte auf eine Länge von etwa 10 mm über die ganze Blechbreite mit Quecksilber pro Analysi bedeckt, nachdem diese Stelle zuvor mit 10%iger wäßriger Kaliumcyanidlösung gereinigt worden war. Eine ungewollte Ausbreitung des Quecksilbers auf der Probenoberfläche und besonders über die Kanten hinweg auf die andere Blechseite wurde durch Abgrenzen des benetzten Gebiets mit Pizein oder Lack zu verhindern ver-

[2] Die Kupfer-Gold-Proben wurden in dankenswerter Weise von der Firma Degussa, Pforzheim, die Messingblechproben von den Wieland-Werken AG, Ulm und der Firma Kreidlers Metall- & Drahtwerke GmbH, Stuttgart-Zuffenhausen, hergestellt, desgl. die Analysen.

sucht. Dies gelang nur bei den Messingproben und den Kupfer-Goldproben mit 10 Atom-% Gold. Bei Proben mit höheren Goldgehalten wurden daher 1 mm dicke Drähte verwendet, die über den ganzen Umfang benetzt wurden. Damit war das Randproblem ausgeschaltet, allerdings auf Kosten eines sehr ungünstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen.

Nach bestimmten Einwirkungszeiten bei Temperaturen von 70, 120 und 170° C wurde aus den oben besprochenen Gründen das Quecksilber wieder von den Proben entfernt. Dies geschah entweder durch Abdampfen im Vakuum bei etwa 120° C innerhalb etwa 2 Stunden, oder aber bei den resistenten Kupfer-Gold-Legierungen mit mehr als 50 Atom-% Gold durch Ablösen mit verdünnter Salpetersäure bei Zimmertemperatur. Ein Vergleich der beiden Methoden an einer resistenten Legierung ergab keine Unterschiede in den Endergebnissen, sofern die Temperaturen und Einwirkungsszeiten des Quecksilbers bei den Versuchen nicht unter der beim Abdampfen verwendeten Temperatur und Zeitdauer lagen. Hierauf wurde die Zugfestigkeit der Proben bestimmt und prozentual auf die Festigkeit unbehandelter Proben bezogen. Eine Änderung der Ausgangsfestigkeit beim Tempern durch andere Ursachen als durch die Einwirkung von Quecksilber, z. B. infolge einer Verringerung etwa noch vorhandener Eigenspannungen oder infolge Auftretens von Überstrukturen u. a. m., mußte daher ausgeschaltet werden. Deshalb wurden sowohl quecksilberfreie wie benetzte Proben jeweils der gleichen Temperung unterworfen und die dann festgestellten Zugfestigkeiten aufeinander bezogen. Auf diese Weise ließ sich sogar der beträchtliche Einfluß der bei den Mischkristallen mit 50 Atom-% Gold in gewissem Ausmaß auftretenden allotropen Umwandlung kubisch-tetragonal auf die Festigkeit der Proben weitgehend ausmerzen. Eine verfrühte Bruchauslösung beim Restquerschnitt der mit Quecksilber behandelten Proben infolge einer Kerbwirkung der interkristallinen Anrisse war nicht zu befürchten, da bei den hier verwendeten, gut formänderungsfähigen Legierungen vor Erreichen der Bruchlast ein ausreichendes Fließen und damit ein weitgehender Spannungsausgleich stattfindet, wodurch die Kerbwirkung praktisch beseitigt wird[3].

Die Versuchsergebnisse an Messingblechproben sind im Diagramm Abb. 1 zusammengestellt. Es ist hier, wie bei Diffusionsmessungen üblich, die Festigkeit der Proben (in Prozent der Ausgangsfestigkeit)

[3] G. Sachs und G. Fieck, Der Zugversuch, Akad. Verlagsges. Leipzig 1926.

gegen die Quadratwurzel aus der Zeit aufgetragen. Es ergaben sich in allen Fällen Gerade, d. h. die Festigkeitsabnahme erfolgt parabolisch. Besonders überraschend ist dabei ihre überaus starke Abhängigkeit von der Mischkristallkonzentration: Nach 20 Tagen Quecksilbereinwirkung bei 120° C beträgt sie bei *Ms* 90 ca. 10%, bei *Ms* 72 ca. 39% und bei *Ms* 67 ca. 53%. Auch die Temperaturabhängigkeit nimmt mit

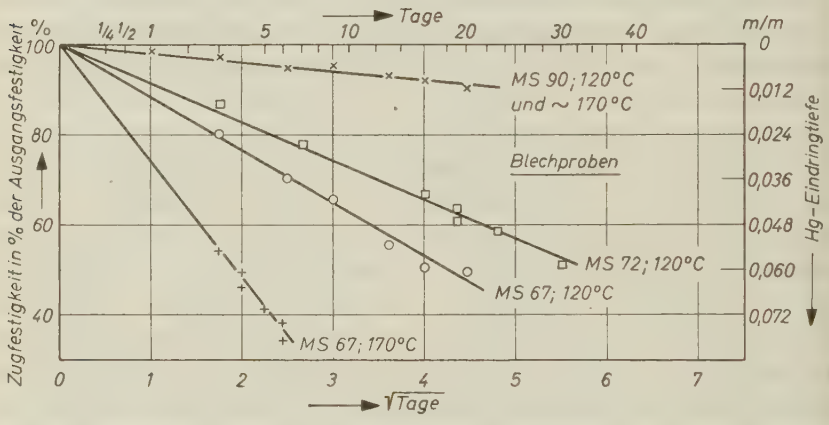


Abb. 1. Zugfestigkeitsabnahme von Kupfer-Zink-Mischkristallen (Blechproben) mit 90, 72 und 67% Kupfer bzw. mittlere Eindringtiefe von Quecksilber in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer des Quecksilbers bei 120°C (170°C). Quecksilber vor dem Zerreißen abgedampft. Blechdicke 0,12 mm

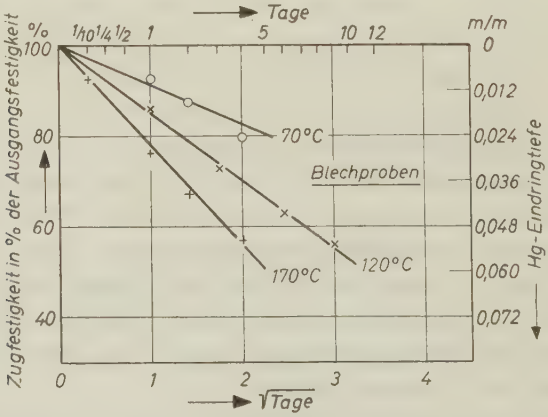


Abb. 2. Zugfestigkeitsabnahme von Kupfer-Gold-Mischkristallen mit 10 At% Gold (Blechproben) bzw. mittlere Eindringtiefe von Quecksilber in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer des Quecksilbers bei 70°, 120° und 170°C. Quecksilber vor dem Zerreißen abgedampft. Blechdicke 0,12 mm

zunehmender Mischkristallkonzentration beträchtlich zu, wie ein Vergleich der Kurven von *Ms* 90 und *Ms* 67 bei 120° und 170° C erkennen läßt. Infolge der raschen Verdampfung des Quecksilbers waren die Proben in Glasröhrchen eingeschmolzen worden; trotzdem dampfte das Quecksilber innerhalb einiger Tage von der benetzten Stelle der Proben weg. Es konnten daher bei 170° C nur kurze Versuchszeiten angewendet werden.

Die Ergebnisse an Kupfer-Gold-Blechen mit 10 Atom-% Gold bei 70, 120 und 170° C enthält das Diagramm Abb. 2. Der Festigkeitsabfall ist auch hier wieder proportional zur Quadratwurzel aus der Einwirkungszeit t, jedoch ist er, wie auch seine Temperaturabhängigkeit, wesentlich größer als bei *Ms* 90: Während die Messingproben nach 9 Tagen Quecksilber-Einwirkung bei 120° C noch 94% ihrer Zugfestigkeit besitzen, weisen die Kupfer-Goldproben nur noch etwa 55% ihrer Ausgangsfestigkeit auf. Die Eindringungsgeschwindigkeit an den Korngrenzen hängt demnach, wie zu erwarten, nicht allein von der Mischkristallkonzentration, sondern auch noch von der Art der Mischkristallkomponenten und deren Reaktionsvermögen mit Quecksilber ab. Außerdem werden sehr wahrscheinlich auch die interkristallinen Verunreinigungen und der Gefügezustand der Proben (Korngröße, Textur) von einem gewissen, noch nicht erfaßten Einfluß auf die Eindringungsgeschwindigkeit des Quecksilbers sein.

Für die Untersuchungen an höher goldhaltigen Legierungen (50, 75 und 90 Atom-% Gold) wurden Drähte mit 1 mm Durchmesser verwendet. Das ungünstige Verhältnis von Oberfläche zu Volumen wurde durch die größere Eindringungsgeschwindigkeit bei den Kupfer-Gold-Mischkristallen gegenüber Messing einigermaßen ausgeglichen. Mit den Drähten war wesentlich bequemer zu arbeiten, da sie zum Tempern einfach in quecksilbergefüllte, zugeschmolzene Glasröhrchen gesteckt werden konnten. Nach dem Tempern wurde das Quecksilber durch Ablösen in verdünnter Salpetersäure entfernt, der gegenüber diese Legierungen resistent sind. Es war nur notwendig, das *flüssige* Quecksilber von den Proben zu entfernen; die festen, hochgoldhaltigen und daher ebenfalls resistenten Amalgame, die sich auf der Oberfläche (und in den Korngrenzen) gebildet haben, setzen die Festigkeit der Proben beim Zerreißen nicht herab. Wegen der quadratischen Abhängigkeit des Drahtquerschnitts vom Radius wurden in Diagramm Abb. 3 gleich die in mittlere Eindringtiefe umgerechneten Festigkeitswerte eingetragen. Praktisch macht sich diese Abhängigkeit erst bei

größeren Eindringtiefen bemerkbar, im vorliegenden Fall erst bei den Proben mit 50 Atom-%. Die auch hier wieder auftretende Proportionalität der Eindringtiefe zur Quadratwurzel aus der Zeit wurde wegen des radialen Eindringens des Quecksilbers in die Drähte nicht erwartet. Die Unterschiede gegenüber der ebenen Eindringungsfront bei Blechen

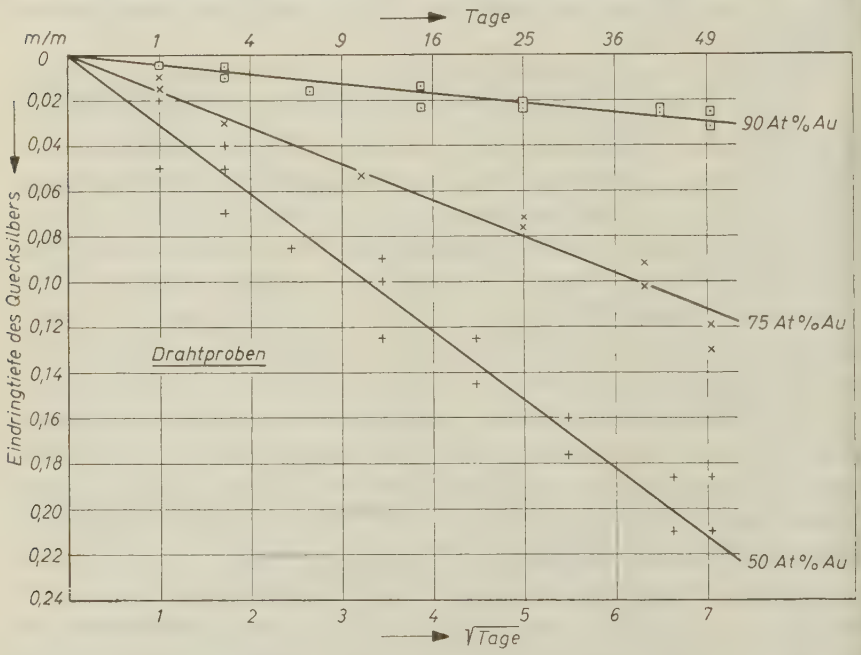


Abb. 3. Mittlere Eindringtiefe von Quecksilber in Kupfer-Gold-Mischkristallen mit 90, 75 und 50 At% Gold (Drahtproben) in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer des Quecksilbers bei 120°C. Quecksilber vor dem Zerreißen mit Salpetersäure entfernt. Drahtdurchmesser 1 mm

sind jedoch offenbar bis zu einer Eindringtiefe von ca. 0,2 mm, entsprechend 40% des Draht-Radius, kleiner als die Meßgenauigkeit. Die starke Streuung der Meßwerte bei den Mischkristallen mit 50 Atom-% ist vermutlich auf Ungleichmäßigkeiten im Gefügeaufbau (beträchtliche Schwankungen in der Korngröße nach mikroskopischen Untersuchungen) zurückzuführen. Möglicherweise ist auch die allotrope Umwandlung von gewissem Einfluß, obwohl dieser dadurch weitgehend ausgemerzt werden konnte, daß die Festigkeitsabnahme der in Quecksilber getemperten Proben stets auf die Festigkeit von gleich lang und bei gleichen Temperaturen ohne Quecksilber getemperten

Proben bezogen wurde. Die große Abhängigkeit der interkristallinen Eindringungsgeschwindigkeit des Quecksilbers geht jedenfalls auch aus diesen Messungen deutlich hervor.

Vor einer weiteren Auswertung dieser Ergebnisse sei kurz die Frage besprochen, wie genau sich die mittlere Eindringtiefe des Quecksilbers

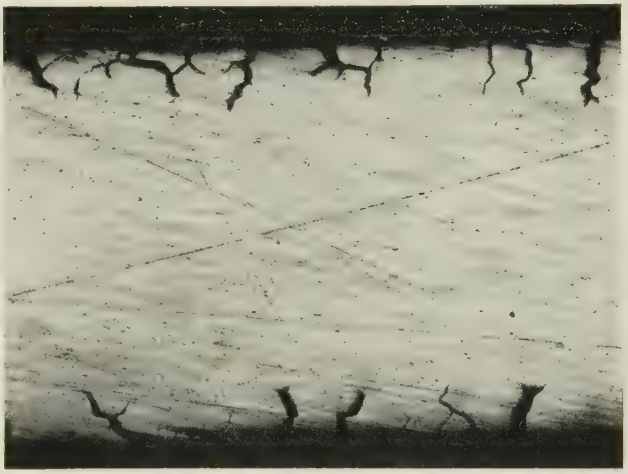


Abb. 4. Rißausbildung nahe der Bruchstelle eines zerrissenen *CuAu*-Drahtes mit 75 At% *Au* nach 50 Tagen *Hg*-Einwirkung bei 120°C. Längsschliff, ungeätzt, Vergr. 55×

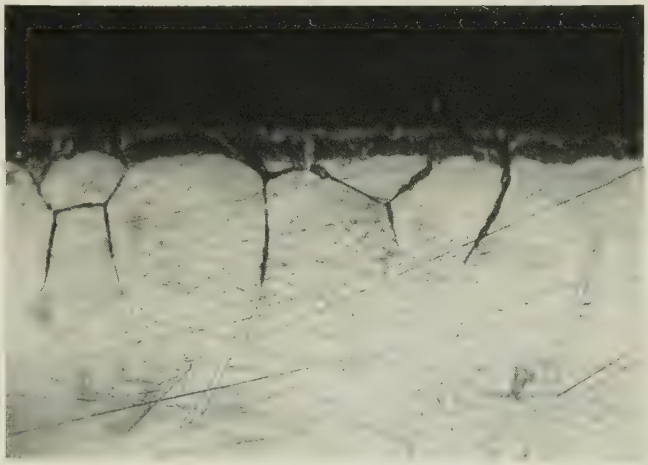


Abb. 5. Interkristallines Eindringen von *Hg* bei einer *CuAu*-Drahtprobe mit 75 At% Au nach 50 Tagen Einwirkung bei 120°C, unzerrissene Probe, Längsschliff, geätzt mit 10%iger *KCN*-Lösung + H_2O_2. Vergr. 345×

durch eine Messung der Abnahme der Zugfestigkeit erfassen läßt. Wie mikroskopische Untersuchungen von Quer- und Längsschliffen sowie von Bruchquerschnitten der Proben ergeben haben, dringt das Quecksilber nicht an allen Großwinkel-Korngrenzen gleich schnell in das Gefüge ein, was theoretisch auch nicht zu erwarten ist (vgl. Anm. 6). Als Beispiel zeigt Abb. 4 einen ungeätzten Längsschliff von einer Drahtprobe mit 75 Atom-% Gold nach 50tägiger Einwirkung von Quecksilber bei 120° C, hergestellt nach dem Zerreißen der Probe von einer Stelle nahe des Bruches. Abb. 5 zeigt das geätzte Schliffbild einer unzerrissenen Probe der gleichen Zusammensetzung und Vorbehandlung (Ätzmittel: 10%ige wäßrige Kaliumcyanidlösung mit geringem Wasserstoffperoxyd-Zusatz). Auf beiden Bildern ist die etwas verschieden starke und tiefe Ausbildung der Risse gut zu erkennen. Sehr große Unterschiede treten jedoch nicht auf, so daß der noch tragfähige Restquerschnitt kaum größere Unregelmäßigkeiten aufweisen dürfte, als in der schematischen Abb. 6 gezeichnet. Die aus der Festigkeitsabnahme berechnete Eindringtiefe stellt somit einen brauchbaren und außerdem rasch bestimmbaren Mittelwert derselben dar. Ein Vergleich einiger aus Schliffbildern entnommener Werte der Eindringtiefe mit den aus Zugversuchen berechneten ergab erwartungsgemäß merkliche Abweichungen, da nur aus einer sehr großen Anzahl von Schliffbildern, die in verschiedenen Richtungen parallel zur Drahtachse hergestellt worden sind, ein brauchbarer Mittelwert der Eindringtiefe erhalten werden kann. Die mikroskopische Methode erfordert somit zur Bestimmung der mittleren Eindringtiefe einen beträchtlich größeren Arbeits- und Zeitaufwand, ohne Gewähr größerer Genauigkeit.

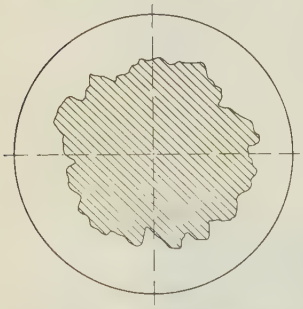


Abb. 6. Ganze Kreisfläche = ursprünglicher Drahtquerschnitt, schraffierte Fläche = quecksilberfreier Restquerschnitt, Eindringtiefe des Hg = Entfernung vom Kreisumfang bis zur schraffierten Fläche

Wenn man nun voraussetzt, daß es sich um einen echten Diffusionsprozeß handelt, so lassen sich über die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit auch quantitative Angaben machen. Aus der mittleren Eindringtiefe $\bar{x}$ erhält man bekanntlich einen Näherungswert der Diffusionskonstante D gemäß der Beziehung: $\bar{x}^2 = 2\,t\,D$, wo t die Einwirkungsdauer des Quecksilbers bedeutet. Mißt man $\bar{x}$ in Zentimetern und t in Sekunden, dann erhält man D in $cm^2\ sec^{-1}$.

Die so erhaltenen Werte der interkristallinen Diffusionskoeffizienten von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristallen sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt und im Diagramm Abb. 7 in Abhängigkeit von der Mischkristallkonzentration aufgezeichnet.

Tabelle 2. *Zusammenstellung der interkristallinen Diffusionskoeffizienten von CuZn-Mischkristallen mit 90, 72 und 67 Gew.-% Cu bei 120 u. 170°C, sowie des hieraus berechneten Koeffizienten D_0 und der Ablösearbeit Q in cal/Mol.*
Gemessen an Blechproben

CuZn Gew.-% *Cu*	*D* bei 120°C $cm^2\ sec^{-1}$	*D* bei 170°C $cm^2\ sec^{-1}$	D_0 $cm^2\ sec^{-1}$	*Q* cal/Mol
90	$0{,}50 \cdot 10^{-12}$	—	—	—
72	$6 \cdot 10^{-12}$	—	—	—
67	$13 \cdot 10^{-12}$	$58 \cdot 10^{-12}$	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$	10000

Tabelle 3. *Zusammenstellung der interkristallinen Diffusionskoeffizienten von CuAu-Mischkristallen mit 10, 50, 75 und 90 Atom-% Gold bei 70, 120 und 170°C, sowie der hieraus berechneten Koeffizienten D_0 und der Ablösearbeit Q in cal/Mol.*
Gemessen an Blech- und Drahtproben. [= (*B*) bzw. (*D*).]

CuAu Atom-% *Au*	*D* bei 70°C $cm^2\ sec^{-1}$	*D* bei 120°C $cm^2\ sec^{-1}$	*D* bei 170°C $cm^2\ sec^{-1}$	D_0 $cm^2\ sec^{-1}$	*Q* cal/Mol
10 (*B*)	$7{,}0 \cdot 10^{-12}$	$18 \cdot 10^{-12}$	$40 \cdot 10^{-12}$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	5200
50 (*D*)	$34{,}5 \cdot 10^{-12}$	$52 \cdot 10^{-12}$	$78 \cdot 10^{-12}$	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	2500
75 (*D*)	—	$13 \cdot 10^{-12}$	—	—	—
90 (*D*)	—	$1 \cdot 10^{-12}$	—	—	—
10 (*D*)	—	$0{,}5 \cdot 10^{-12}$	—	—	—

Hier tritt der überaus starke Einfluß der Mischkristallkonzentration besonders deutlich hervor wie auch der nahezu symmetrische Verlauf der Diffusionskoeffizienten zu 50 Atom-%. Aus dem eingezeichneten Kurvenverlauf fällt allerdings der an Blechproben mit 10 Atom-% Gold erhaltene Wert beträchtlich heraus. Worauf dies zurückzuführen ist (Textur, Verunreinigungen u. a.), konnte in der vorliegenden Arbeit nicht mehr geklärt werden. Die eingezeichnete Extrapolation der Kurven bis zu den reinen Komponenten der Mischkristalle liefert außerdem noch Näherungswerte für die interkristallinen Diffusionskoeffizienten von Quecksilber in Gold und Kupfer in technisch reinem Material in der Größenordnung von $10^{-14}\ cm^2\ sec^{-1}$ bei 120° C. Diese außerordentlich niedrigen Werte machen die geringe interkristalline Eindringungs-

geschwindigkeit von Quecksilber bei unlegierten Metallen wohl verständlich.

Wie einige Kontrollversuche ergeben haben, gelten diese Befunde grundsätzlich auch für das interkristalline Eindringen anderer flüssiger Metalle. Damit findet die Erscheinung des sogenannten „Lötbruches" ihre Erklärung, die bekanntlich nur bei Legierungen, nicht aber bei

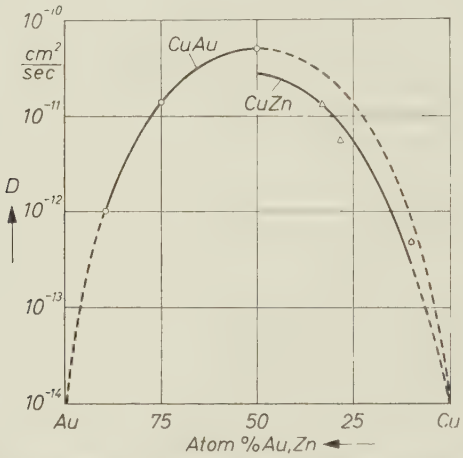


Abb. 7. Abhängigkeit des interkristallinen Diffusionskoeffizienten von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristallen von der Mischkristallkonzentration bei 120 °C. Der für 10 At% *Zn* eingezeichnete Wert entspricht auch dem Wert für 10 At% *Au* (Drahtprobe)

unlegierten Metallen zu beobachten ist. Entsprechend dem überaus steilen Anstieg der Kurven (Diagramm Abb. 7) genügen schon geringe Mengen an löslichen Zusätzen zu reinen Metallen, um die interkristalline Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit beträchtlich zu beschleunigen, ein Effekt, dessen Kenntnis manche bisher unerklärlichen Erscheinungen auch bei übersättigten, ausscheidungsfähigen Legierungen verständlich machen wird.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß nach Untersuchungen von da Silva und Mehl[4] an Kupfer-Zink-, sowie von Batz und Birchenall[5] an Kupfer-Gold-Mischkristallen auch die Volumdiffusion (im vorliegenden Fall für Kupfer) eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit aufweist und mit dieser zunimmt. Im System

[4] L. C. C. da Silva und R. F. Mehl, J. Metals **3** (1951) 155.

[5] Unveröff., vgl. W. Seith und Th. Heumann, Diffusion in Metallen, 2. Aufl. Springer Verlag Berlin. 1955, Abb. 62, S. 105 und Abb. 73, S. 107.

Kupfer-Gold durchläuft die Diffusionskonstante ein Maximum bei etwa 60 Atom-%; doch ändert sie sich dabei nur von etwa $4 \cdot 10^{-10}$ beim unlegierten Kupfer auf $31 \cdot 10^{-10}$ $cm^2 sec^{-1}$ bei Mischkristallen mit 60 Atom-% Gold, also nicht ganz um eine Größenordnung. Die

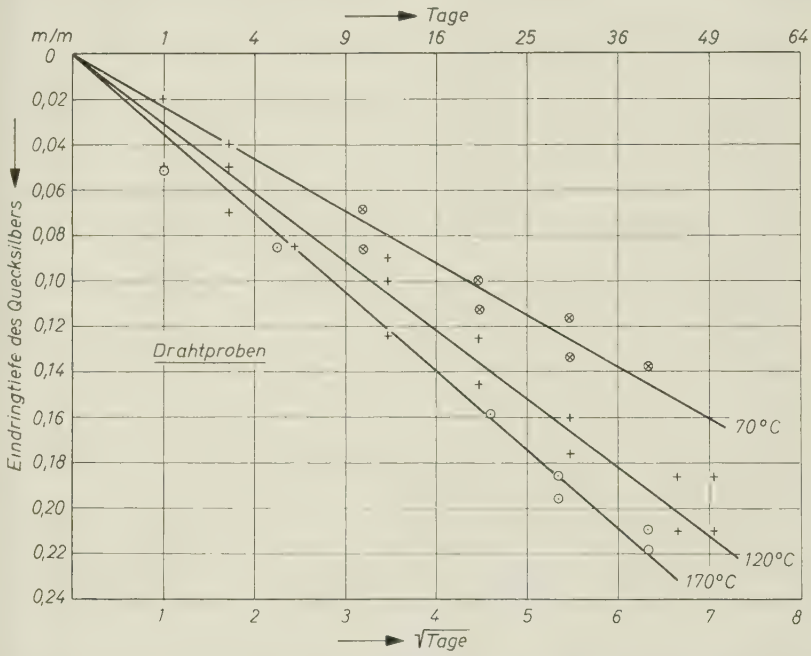


Abb. 8. Mittlere Eindringtiefe von Quecksilber in Kupfer-Gold-Mischkristallen mit 50 At% Gold (Drahtproben) in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer des Quecksilbers bei 70°, 120° und 170°C. Quecksilber vor dem Zerreißen mit Salpetersäure entfernt. Drahtdurchmesser 1 mm

Hauptwirkung des Mischkristall-Effekts beschränkt sich demnach auf die Korngrenzen.

In einigen Fällen sind die Festigkeitsabnahme und die Diffusionskoeffizienten auch bei 70 und 170° C bestimmt worden (vgl. die Diagr. Abb. 1, 2 und 8 und Tab. 2 und 3). Es ist nun die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten durch die Gleichung $D = D_0 \, exp. -Q/RT$ gegeben, worin D_0 eine Konstante, Q die Ablösearbeit, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten. Diese Gleichung ist in bezug auf log D und $1/T$ linear. Im Diagramm Abb. 9 sind die erhaltenen Meßwerte eingetragen und es zeigt sich, daß sowohl bei den Blechproben mit 10 Atom-% Gold wie auch bei den Draht-

proben mit 50 Atom-% diese Beziehung sehr gut erfüllt ist. Dies spricht einerseits für die Brauchbarkeit der angewendeten Bestimmungsmethode für die Eindringtiefe des Quecksilbers und andererseits für das Vorliegen eines ziemlich normalen Diffusionsvorganges. Die Ablösearbeit Q berechnet sich bei den Kupfer-Gold-Mischkristallen mit 50 Atom-% zu 2500 cal/Mol, für diejenigen mit 10 Atom-% Gold

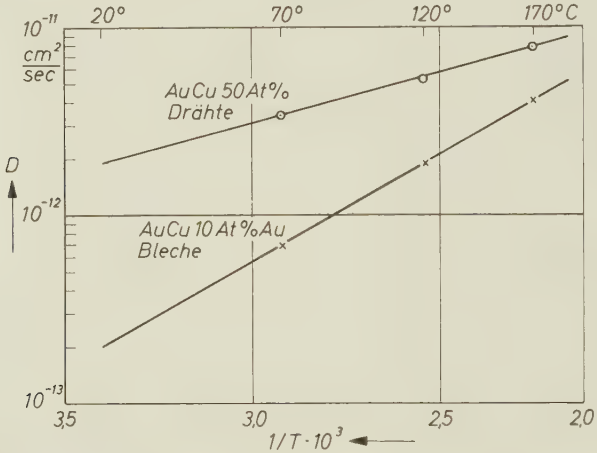


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der interkristallinen Diffusionskoeffizienten von *Hg* in *CuAu*-Mischkristallen mit 50 At% Gold (Drähte) und 10 At% Gold (Bleche)

(Blechproben) zu etwa 5200 cal/Mol und für die Kupfer-Zink-Mischkristalle mit 67 Gew.-% Kupfer zu 10000 cal/Mol. Diese außerordentlich niederen Werte lassen auf einen sehr stark gestörten Zustand des Gitters an den (Großwinkel-) Korngrenzen schließen, wodurch die Aktivierungsenergie (Schwellenenergie) der Atome ganz beträchtlich herabgesetzt wird.

Wir kommen damit zum Schluß noch zu der Frage, wodurch diese starke Herabsetzung der Schwellenenergie an den Korngrenzen von Mischkristallen verursacht wird. Was zunächst das Verhalten der Korngrenzen bei unlegierten Metallen betrifft, so haben Untersuchungen von Smoluchowski und Mitarbeiter[6] ergeben, daß zwischen Volum- und Korngrenzendiffusion kein meßbarer Unterschied besteht, solange der Orientierungsunterschied der Kristallite unterhalb etwa

[6] M. R. Achter und R. Smoluchowski, J. appl. Physics 22 (1951) 1260; R. Smoluchowski, Phys. Rev. 87 (1950) 482; W. Seith und Th. Heumann, l. c.

20° liegt. Von da an steigt jedoch die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Winkel der Desorientierung der Kristallite immer mehr an, bis zu einem Maximum bei 45°. Auf Grund dieser Beobachtung lassen sich die Korngrenzen grob in zwei Typen einteilen: In Kleinwinkel-Korngrenzen, die sich in ihrem Verhalten nicht wesentlich vom Volumen der Kristallite unterscheiden, und in Großwinkel-Korngrenzen, an denen die Diffusionsgeschwindigkeit gegenüber dem Volumen merklich erhöht ist und von der Orientierung der Kristallite abhängt. Die Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit überschreiten jedoch keine Größenordnung: Bei der größten Desorientierung der Kristallite ist z. B. die beobachtete Eindringtiefe von Silber in Kupfer nur etwa doppelt so groß wie im Volumen, was etwa dem Vierfachen des Volumdiffusionskoeffizienten entspricht. Dementsprechend ist auch an den Großwinkel-Korngrenzen von Gold oder Kupfer die interkristalline Diffusionsgeschwindigkeit von Quecksilber bei den angewandten niederen Temperaturen sehr gering, wie dies unsere Untersuchungen bestätigen.

Gehen wir nun zu den Mischkristallen über, so werden bekanntlich durch den Einbau von Fremdatomen in das Gitter des Basismetalls Störungen in diesem hervorgerufen, durch die z. B. die Schubfestigkeit derselben erhöht wird. Befinden sich die Fremdatome innerhalb des Gitters, dann werden die Störungen von den umgebenden Atomen des Grundgitters symmetrisch aufgenommen, wodurch die Gitterverzerrungen ausgeglichen und verringert werden. Die Fremdatome sind daher ziemlich fest im Grundgitter eingebaut (hohe Schwellenenergie). Befinden sie sich jedoch in der Oberfläche, d. h. in einer Grenzfläche des Grundgitters, dann sind sie nur an den „halben" Kristall gebunden, und die Bindungskräfte wirken nur einseitig (unsymmetrisch) auf sie. Infolgedessen werden die Gitterverzerrungen verstärkt, wodurch die Fremdatome aus dem Grundgitter gewissermaßen herausgedrückt werden und ihre Bindungsenergie herabgesetzt wird (erniedrigte Schwellenenergie). Diese Störungen in den Grenzflächen nehmen mit dem Gehalt an Fremdatomen immer mehr zu, wodurch nicht nur diese, sondern in gleicher Weise auch die Atome des Grundgitters eine zunehmende Lockerung ihrer Gitterbindung erfahren (abnehmende Schwellenenergie), die bei 50 Atom-% ihren Höchstwert erreicht.

Es ist anzunehmen, daß beim Einbau von Fremdatomen an den Kleinwinkel-Korngrenzen etwa die gleichen Störungen auftreten wie innerhalb des Gitters. Denn diese stellen eine Anordnung von Ver-

setzungen mit großem Versetzungsabstand dar, zwischen denen das Gitter kohärent ist. Mit zunehmendem Orientierungsunterschied der Kristallite rücken die Versetzungen immer näher zusammen, und schließlich wird die Versetzungsdichte so groß, daß die einzelnen Versetzungen miteinander in Wechselwirkung treten und ihre Identität verlieren. Es besteht dann zwischen den Kristalliten nirgends mehr ein kohärenter Gitterzusammenhang. Dies entspricht dem Zustand der Großwinkel-Korngrenzen, der sich demnach nicht mehr mit dem Versetzungsmodell beschreiben läßt. Er wird vielfach als quasi-flüssig (amorph) aufgefaßt, doch kann ihr wirklicher Zustand z. Zt. noch nicht angegeben werden. Zweifellos stellen die Großwinkel-Korngrenzen eine Art von Grenzflächen dar, worauf außer der von Smoluchowski[6] beobachteten etwas erniedrigten Schwellenenergie auch noch andere Erscheinungen, wie z. B. ihre Bevorzugung bei Ausscheidungen, hinweisen. Die außerordentlich starke Erniedrigung der Schwellenenergie durch den Einbau von Fremdatomen läßt jedoch vermuten, daß ein völlig gestörter (quasi-amorpher) Zustand nicht vorliegen kann, da in diesem Fall der Einbau von Fremdatomen sich nicht derartig stark auswirken könnte. Dies erscheint nur bei Vorhandensein eines ziemlich ungestörten Gitters möglich. Die vorliegenden Beobachtungen sind demnach u. U. geeignet, weiteren Aufschluß über den Zustand der Großwinkel-Korngrenzen zu vermitteln.

Zusammenfassung

Die Eindringungs-Geschwindigkeit von Quecksilber entlang den Korngrenzen von homogenen Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristallen technischer Reinheit bei 120 °C (zum Teil auch bei 70 und 170 °C) wird an Hand der Festigkeitsabnahme der Proben in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer des Quecksilbers untersucht. Aus der Festigkeitsabnahme ließ sich in 1. Näherung die mittlere Eindringtiefe des Quecksilbers berechnen, vorausgesetzt, daß Nebeneffekte vermieden wurden, indem man das Quecksilber vor dem Zerreißen der Proben von diesen entfernte.

Es ergab sich eine sehr starke Abhängigkeit der interkristallinen Eindringungsgeschwindigkeit des Quecksilbers von der Höhe der Mischkristallkonzentration mit Höchstwert bei 50 Atom-%. Dieser „Mischkristall-Effekt“ war bisher noch nicht erkannt worden.

Unter der Annahme, daß es sich um einen echten Diffusionsvorgang handelt, wurden aus der Eindringtiefe näherungsweise die interkristal-

linen Diffusionskoeffizienten für verschiedene Mischkristallkonzentrationen berechnet. Diese erwiesen sich ebenfalls als außerordentlich stark konzentrationsabhängig. Der interkristalline Diffusionskoeffizient bei *CuAu*-Mischkristallen mit 50 Atom-% ist etwa 4 Größenordnungen größer als bei unlegiertem Kupfer oder Gold. Daraus ergaben sich entsprechend niedrige Werte für die Aktivierungsenergie (Schwellen-Energie), die ebenfalls näherungsweise berechnet wurde.

Die Ursache dieses „Mischkristall-Effektes" liegt offensichtlich darin, daß die Bindungsenergie der ins Grundgitter eingebauten Fremdatome in Grenzflächen ganz beträchtlich herabgesetzt ist, zunehmend mit steigender Fremdatom-, d. h. Mischkristallkonzentration. Dies dürfte auf die unsymmetrische Bindung der Fremdatome in Grenzflächen, d. h. auf ihre Bindung am „halben Kristall", zurückzuführen sein.

Herrn Dr. Th. Heumann, Dozent für physikalische Chemie an der Universität Münster, möchten wir auch an dieser Stelle für wertvolle Hinweise unseren Dank aussprechen. Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten zu danken.

Institut für Metallphysik am Max Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 358—365 (1957)

Stoichiometric Number and the Theory of Steady Reaction

By

JURO HORIUTI and TAKASHI NAKAMURA

(Received 20. 12. 56)

Abstract

Modes of a given set of S kinds of elementary reactions (*steps*) to compose overall reactions, i. e., conversions among stable chemical species (*molecules*) not implying unstable ones (*intermediates*) explicitly, were algebraically investigated, under the premiss that every chemical species involved is specified *a priori* either as a molecule or as an intermediate. The conclusion was that there exist $P = S - I$ independent modes (*reaction routes*) which may lead to different overall reactions, where I is the least number of intermediates, whose condition for not being implied in the resultant of the composition of steps, satisfies that of the remaining intermediates.

The concept of the *stoichiometric number*, previously introduced, was now generalized, defining the stoichiometric numbers as components of vectors each coordinated to a reaction route. The linearly independent set of these P vectors was shown, when combined linearly, to provide a vector with rates of S steps at the steady state as its components, which may be determined, if known as functions of abundances of independent intermediates; rates of formation of individual molecules at the steady state are henceforth evaluated.

An analogy of the rule, $P = S - I$ to the phase rule was now advanced, likening the number P of independent reaction routes to degrees of freedom, the number S of cooperating steps to that of coexisting phases and the number I of independent intermediates to that of independent components. The set of steps composing overall reactions with intermediates cleared was put, on the other hand, analogous to the set of atoms composing molecules with valencies saturated, likening stoichiometric numbers to numbers of atoms implied in molecules.

One of the present authors and IKUSIMA[1] have previously introduced the concept of the *stoichiometric number*[2] with special reference to the hydrogen electrode process,

$$2H^+ + 2\varepsilon = H_2 \quad (\varepsilon, \text{ metal electron}) \tag{1}$$

[1] HORIUTI and IKUSIMA, Proc. Imp. Acad. Japan **15** (1939) 39.

[2] Our stoichiometric number ν should not be confused with the *stoichiometric coefficient* or *stoichiometric number* in some treatises on thermodynamics,

The concept was later generalized, the stoichiometric number being defined as the number of an elementary reaction to occur for every act of the overall reaction at its steady state[3]. Let, for instance, the catalysed ammonia synthesis

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \tag{2-R}$$

consist of the set of steps,

$$\begin{aligned} &N_2 \rightarrow 2N(a),\ H_2 \rightarrow 2H(a),\ N(a) + H(a) \rightarrow NH(a), \\ &NH(a) + H(a) \rightarrow NH_2(a),\ NH_2(a) + H(a) \rightarrow NH_3, \end{aligned} \tag{2-S}$$

where (a) denotes the adsorbed state on the catalyst. Multiplying the above steps respectively by 1, 3, 2, 2 and 2, and summing up, we have the resultant conversion of (2-R); in accordance with the above definition these multipliers are the stoichiometric numbers of the relevant steps to result in the overall reaction (2-R).

On the basis of the statistical mechanical theory of steady reaction, the stoichiometric number ν_r of the rate-determining step r was expressed in terms of observable quantities[1, 3] and applied to the diagnosis of the rate-determining step; ν_r of the hydrogen electrode process (1) on platinum electrode was thus determined at 1[1], and that of (2-R) at 2[4], which requires that the rate-determining step must be one of the last three steps of (2-S). It was proved[5] on the other hand that the forward and backward rate-constants, $\vec{k}$ and $\overleftarrow{k}$ of an overall reaction are in general related with its equilibrium constant K as

$$\vec{k}/\overleftarrow{k} = K^{1/\nu_r},$$

instead as stated by the classical theorem[6],

$$\vec{k}/\overleftarrow{k} = K, \tag{3}$$

e.g. a) De Donder and Van Rysselberghe, Affinity, Stanford University Press (1936); b) Guggenheim, Thermodynamics, North Holland Publishing Co. (1950); c) Prigogine and Defay (translated by Everett), Chemical Thermodynamics, Longmans and Green Co., London (1950, 1954). Cf. footnote 7 too.

[3] Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **1** (1948) 8.

[4] Enomoto and Horiuti, ibid. **2** (1953) 87; **3** (1955) 185.

[5] Horiuti, Advance in Catalysis, Vol. IX, in the press.

[6] The generalization of the classical theorem was foreshadowed by Manes, Hofer and Weller, J. Chem. Physics **18** (1950) 1355, who suggested as a sufficient assumption that

$$\vec{k}/\overleftarrow{k} = K^z,$$

where z is some simple integer or its reciprocal.

which was derived with special reference to the overall reaction consisting of a single step.

It has so far been presupposed, however, that the mode of combining steps given by a set of stoichiometric numbers, e.g. 1, 3, 2, 2 and 2 for (2-S) to compose (2-R), is unique and moreover one of the steps is rate-determining. With the purpose of affording a sound basis for extending these results above to more general cases, the present authors have investigated, as described below, the modes of combining a given set of steps to set up overall reactions, and the steady state of simultaneous overall reactions sustained by the set, further generalizing the concept of the stoichiometric number.

1. Modes of Combining Steps

We consider a set (S) of S *steps* (elementary reactions) and inquire the modes of combining them to set up overall reactions which imply stable chemical species [e.g. NH_3 or N_2 in (2-S)] only but none of unstable chemical species [e.g. $H(a)$ or $N(a)$ in (2-S)] explicitly; stable or unstable chemical species will be called *molecules* or *intermediates* respectively in what follows.

Numbering intermediates by i' ($i' = 1, 2, \ldots, I'$) and steps by s ($s = 1, 2, \ldots, S$), the above condition of intermediates not being implied in the overall reactions, is expressed by the simultaneous linear equations

$$f_{i'} = \sum_{s=1}^{S} b_{i's}\, n_s = 0, \quad i' = 1, 2, \ldots, I', \tag{4}$$

where n_s is the multiplier of the s-th step in the mode and $b_{i's}$ the number of the i'-th intermediate formed by every act of the s-th step[7]. Now a mode is specified by a set of S multipliers $(n_1, n_2, \ldots, n_s)$ satisfying (4), and the overall reaction appropriate to the mode is given by

$$\sum_{s=1}^{S} b_{ms}\, n_s = b_m, \quad m = 1, 2, \ldots, M, \tag{5}$$

where b_{ms} or b_m is the number of the m-th molecule formed by every act of the s-th step or the overall reaction respectively.

The rank of matrix $(b_{i's})$ or the number of linearly independent $f_{i'}$'s, numbered now by i, will be called the number I of the *independent*

[7] This number $b_{i's}$ is called the stoichiometric coefficient of the i'-th intermediate in the s-th step by some authors. Cf. Ref. 2 (c), Chapter I.

intermediates, and (4) is rewritten, by reserving linearly independent equations only, as

$$f_i = \sum_{s=1}^{S} b_{is} n_s = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, I. \tag{6}$$

The set of I independent intermediates is not necessarily unique, although their total number is, just as independent components in the phase rule. Consider, for instance, the set

$$CH_3COH + I_2 \rightarrow CH_3I + HI + CO,$$
$$CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2,$$

attributed to the iodine-catalysed thermal decomposition of acetaldehyde,

$$CH_3COH = CH_4 + CO.$$

Numbering the steps in their order, we have $f_1 = n_1 - n_2$ and $f_2 = n_1 - n_2$ for the intermediates CH_3I and HI respectively. These f_1 and f_2 are identical with each other and by no means linearly independent; either of these intermediates or their set, e.g., $CH_3I + HI$ may be taken as the single independent intermediate. Another example of the case when $I' > I$ is that of the Nernst chain,

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H, \; H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl,$$

for which f_1 for Cl and f_2 for H are not identical but linearly dependent, i.e. $f_1 + f_2 = 0$.

According to the theorem of algebra we have now

$$P = S - I \tag{7}$$

linearly independent solutions (solution vectors) of the homogeneous linear equations (4),

$$\boldsymbol{n}^{(p)} = (n_1^{(p)}, n_2^{(p)}, \ldots, n_s^{(p)}), \quad p = 1, 2, \ldots, P, \tag{8}$$

which are not necessarily unique but their total number P is, and any set of multipliers $\boldsymbol{n} = (n_1, n_2, \ldots, n_s)$ specifying a mode is expressed as a linear combination of these P linearly independent solutions of (8). We shall call $\boldsymbol{n}$ a *reaction route* in general, and $\boldsymbol{n}^{(p)}$'s ($p = 1, 2, \ldots, P$) the *independent reaction routes*.

Eq. (7) provides now a relation between the numbers of independent reaction routes, cooperating steps and independent intermediates similarly as the phase rule gives the relation between degrees

of freedom, the number of coexisting phases and that of independent components.

Consider, for instance, a set of steps,

$$H + O_2 \rightarrow HO + O,\ O + H_2 \rightarrow OH + H,\ OH + H_2 \rightarrow H_2O + H, \quad (9)$$

which is a part of the HABER-BONHOEFFER mechanism[8] of hydrogen-oxygen reaction, as responsible, for the chain branching. The appropriate matrix $(b_{i's})$ is

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

and hence of rank 3, where independent intermediates, H, HO and O as well as the steps (9) are numbered in their order. Since S equals 3 too, $P = 0$, i. e. we have no means to combine the steps to set up an overall reaction not implying intermediates explicitly. By allowing the chain initiating step, $H_2 \rightarrow 2H$ of the mechanism[8] to join the above set as the fourth one, we have $I = 3$, $S = 4$ and hence $P = 1$; there is a unique mode of combining steps or a unique reaction route, $\boldsymbol{n} = (1, 1, 2, -1)$. The negative sign of n_4 indicates that the added step must be reversed in direction for the reaction route. For (2-S), $I = 4$ and $S = 5$, and hence $P = 1$ too.

The set of steps (9) attributed to the chain branching falls thus under Class $P = 0$, while Class $P = 1$ covers most of sets of steps hitherto advanced. It is readily seen that the sets of the RICE-HERZFELD mechanism[9] and the "dual mechanism" [cf. (13) and Ref. 10] belong to Class $P = 2$.

2. Stoichiometric Number

If every independent reaction route $\boldsymbol{n}^{(p)}$ of (8) renders all b_m's of (5) zero, there exists no overall reaction whatever composed from (S), i.e., (S) is condemned as incapable of affording any overall reaction. If at least one of the reaction routes provides non-vanishing b_m's, i.e., b_m's not all of which vanish, we have, by a proper linear combination of them, a set of P independent routes which all give rise to non-vanishing b_m's of (5). It will be assumed that such is the case with (S).

---

[8] SCHUMACHER, Chemische Gasreaktionen, p. 462, Verlag von Theodor Steinkopff (1938).

[9] RICE and HERZFELD, J. Amer. Chem. Soc. **56** (1934) 284.

The b_m's give now the coefficients of the chemical equation of the overall reaction, positive b_m's perhaps those on its right hand side and negative ones those on the left with the reversed sign. The set (E) of chemical equations thus obtained from a set of $\boldsymbol{n}^{(p)}$'s $(p = 1, 2, \ldots, P)$ is not necessarily unique, similarly as the latter set. However, any chemical equation relevant to (S) is given by a linear combination of those of (E), inasmuch as any reaction route $\boldsymbol{n}$, given as a linear combination of $\boldsymbol{n}^{(p)}$'s as mentioned in the foregoing section, should give, when put into (5), the corresponding linear combination of chemical equations of (E).

The p-th reaction route $\boldsymbol{n}^{(p)}$ and the coefficients $b_m^{(p)}$'s corresponding to $\boldsymbol{n}^{(p)}$ are definite aside from a common factor, and $b_m^{(p)}$'s may be adjusted to preferred magnitudes for the chemical equation, perhaps of simplest integers. Let $B_m^{(p)}$'s be such particular values of $b_m^{(p)}$'s, and $\boldsymbol{N}^{(p)} = (\nu_1^{(p)}, \nu_2^{(p)}, \ldots, \nu_S^{(p)})$ be the vector $\boldsymbol{n}^{(p)} = (n_1^{(p)}, n_2^{(p)}, \ldots, n_S^{(p)})$ of the corresponding particular magnitude, such as

$$\sum_{s=1}^{S} b_{ms}\, \nu_s^{(p)} = B_m^{(p)}, \quad m = 1, 2, \ldots, M. \tag{5'}$$

The components $\nu_s^{(p)}$ of the vector $\boldsymbol{N}^{(p)}$ will be called *the stoichiometric number* of the s-th step in the p-th reaction route; $\nu_s^{(p)}$ thus defined is the number of the s-th steps implied in the p-th reaction route for every overall reaction of the chemical equation of coefficients $B_m^{(p)}$'s, and includes the stoichiometric number of the previous definition as its special case when $P = 1$.

The s-th component n_s of any possible reaction route $\boldsymbol{n}$ is now given by a linear combination of stoichiometric numbers $\nu_s^{(p)}$'s as

$$n_s = \sum_{p=1}^{P} C_p\, \nu_s^{(p)}, \qquad s = 1, 2, \ldots, S. \tag{10}$$

3. Steady State of Overall Reactions

We now consider the *steady state* of the overall reactions sustained by the steps of (S). The condition for the steady state is

$$\sum_{s=1}^{S} b_{i's}\, v_s = 0, \qquad i' = 1, 2, \ldots, I', \tag{11}$$

i.e., that the increasing rate of every intermediate is negligible compared with the rate of its supply or consumption by the steps, where v_s is the resultant rate (the excess of its forward rate over the backward one) of the s-th step at the steady state. By comparing (11) with (4)

and (10) in Sections 1 and 2, we see readily that the resultant rates v_s ($s = 1, 2, \ldots, S$) satisfying (11) must be expressed by a linear combination of stoichiometric numbers $\nu_s^{(p)}$, as

$$v_s = \sum_{p=1}^{P} V_p \, \nu_s^{(p)}, \qquad s = 1, 2, \ldots, S. \tag{12}$$

The v_s's may be taken respective functions of abundances of all intermediates and hence of I independent intermediates at constant values of activities of the molecules besides of temperature and pressure, inasmuch as the increments $f_{i'}$'s of all intermediates other than independent ones are given as linear functions of the increments f_i's of independent intermediates according to Section 1. Eq. (12) provides S equations for I unknown abundances and P unknown coefficients V_p's of the linear combination, which may be determined, since $S = I + P$ according to (7). The rate of formation of the m-th molecule at the steady state is given by b_m of (5) by substituting known values of v_s's for n_s's there respectively.

The coefficient V_p of the linear combination is interpreted as the rate of the overall reaction through the p-th reaction route. It is the contribution $V_p \, \nu_s^{(p)}$ from the p-th reaction route to the rate of the s-th step divided by the number $\nu_s^{(p)}$ of the s-th step to occur for every act of the overall reaction through p-th reaction route. In the particular case of $P = 1$, the single value of V_p is the rate of the unique overall reaction, v_s then being proportional to the unique value of $\nu_s^{(p)}$. In the case when $P > 1$, the rate of each overall reaction of (E) is given as the sum of V_p's of reaction routes contributing to the overall reaction, although the set (E) itself is not unique.

4. Concluding Remark

The number P of independent reaction routes should rather be understood to be the degrees of freedom of varying the reaction route (10) or its parallel (12) as characterized by P adjustable parameters C_p's or V_p's, like degrees of freedom in the phase rule, while the number S of cooperating steps may be likened to that of coexisting phases and the number I of independent intermediates to that of independent components.

A further analogy may be observed between a set of steps to compose overall reactions with intermediates cleared and the set of atoms to compose molecules with valencies saturated, likening stoichiometric numbers here to numbers of atoms implied in molecules there. An overall

reaction consisting of a single step, to which the classical theorem (3) is due, is a "monoatomic molecule" and the usual two-step mechanism is a "diatomic molecule". We might expect a "high polymer" of reaction routes in biochemical reactions.

When two sets of steps are incorporated, new reaction routes different from any of the separate sets may result, just as two kinds of molecules mixed together may yield new kinds of molecules.

Consider for instance the set of steps[10],

$$H^+ + \varepsilon \rightarrow H(a),\ 2H(a) \rightarrow H_2,\ H(a) + H^+ + \varepsilon \rightarrow H_2, \qquad (13)$$

which is the incorporation of the set

$$H^+ + \varepsilon \rightarrow H(a),\ 2H(a) \rightarrow H_2 \qquad (14\text{-C})$$

for the *catalytic mechanism*[11] and the set

$$H^+ + \varepsilon \rightarrow H(a),\ H(a) + H^+ + \varepsilon \rightarrow H_2 \qquad (14\text{-E})$$

for the *electrochemical mechanism*[11].

The respectively unique reaction routes of separate sets, (14-C) and (14-E) are expressed with reference to (13) as $\boldsymbol{N}_C = (2, 1, 0)$ and $\boldsymbol{N}_E = (1, 0, 1)$, numbering steps of (13) in their order. A linear combination, $2\boldsymbol{N}_E - \boldsymbol{N}_C = (0, -1, 2)$ of them is a reaction route consisting of the reverse of step 2 and twice step 3, which results equally in the conversion of (1).

The latter reaction route, rather than two reaction routes of the separate sets simply concurrent, must be admitted to be predominant whether it seems to be plausible or not, in so far as (13) and the "slow discharge", i.e., the step 1 being slow compared with 2 and 3, are accepted.

Research Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo, Japan

[10] Bockris, Chem. Rev. **43** (1948) 525 and Parsons, J. Chim. physique **49** (1952) 82, took the set as the basis of their "dual mechanism".

[11] These mechanisms have been concluded by Horiuti and Okamoto, Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokio **28** (1936) 231, as operative alternatively according to the condition prevailing, with the rate controlled by the last step of the respective set. The initial state, $H(a) + H^+ + \varepsilon$ of the last step of (14-E) was later represented as $H_2^+(a) + \varepsilon$, based on the result of an actual calculation [Horiuti, Keii and Hirota, J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **2** (1951) 1] that $H(a) + H^+$ at the state before the discharge assumes the configuration of a hydrogen molecule-ion adsorbed on the electrode on account of the quantum-mechanical resonance. The conclusion is not altered, if the later presentation be used instead, provided that an additional step $H(a) + H^+ \rightarrow H_2^+(a)$ were assumed for the formation of $H_2^+(a)$.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 366—378 (1957)

Anodic Waves of the Cyanide at the Dropping Mercury Electrode and the Dissociation Constants of Cyanomercurate(II)-Complexes

By

NOBUYUKI TANAKA and TEISUKE MURAYAMA

With 7 figures

(Received 3. 1. 57)

Summary

Anodic polarographic waves of cyanide have been reinvestigated in buffer solutions of p_H 6.82 and 7.76 and in 0.1 M sodiun hydroxide solutions. The current-voltage curves obtained were explained on the assumption that the reactions,

$$Hg + 2CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_2 + 2e^-,$$
$$Hg + 3CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_3^- + 2e^-,$$
$$Hg + 4CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^- + 2e^-,$$

are in dynamic equilibria at the surface of the electrode, the rate of electron transfer being much greater than that of mass transfer. In the buffer solutions where the formations of $Hg(CN)_3^-$ and $Hg(CN)_4^-$ are negligibly small because of the small activity of CN^- ion, the first reaction takes place exclusively at the surface of the electrode, which, in turn, determines the potentials of the dropping mercury electrode. The current-voltage curves obtained in 0.1 M sodium hydroxide solutions, on the other hand, revealed the contribution of the second and the third reactions as well as the first reaction to the electrode processes. From the theoretical analysis of the current-voltage curves, the dissociation constants and the free energies of formation of $Hg(CN)_2$ and $Hg(CN)_3^-$ were calculated to be $5.6 \cdot 10^{-36}$, $\Delta F^\circ = 70.5$ kcal./mole and $1.1 \cdot 10^{-39}$, $\Delta F^\circ = 105.1$ kcal./mole, respectively.

Introduction

Anodic waves of the cyanide obtained at the dropping mercury electrode were first reported by J. REVENDA[1]. More lately I. M. KOLT-

[1] J. REVENDA, Collection Czechoslov. Chem. Communs. 6 (1934) 453.

HOFF and C. S. MILLER[2, 3] stated in their report that the electrode reaction in dilute solutions of sodium hydroxide (0.01 to 0.1 M) is

$$Hg + 2CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_2 + 2e^- \tag{1}$$

and the potential of the dropping mercury electrode ($E_{d.e.}$) at any point on the wave is given by

$$E_{d.e.} = \text{const.} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{i}{(i_d - i)^2} \tag{2}$$

where i and i_d are the anodic and the diffusion currents of cyanide, respectively.

This statement, however, disagrees with the statement given by J. TOMES[4], who found that, in the study of the reduction wave of $Hg(CN)_2$, the current-voltage curves coincide with the equation predicted from the reaction given by eq. (1) at p_H values less than 10, but not in more alkaline solutions. He logically ascribed the deviations to the formation of complex $Hg(CN)_4$ ions at the electrode surface, due to the relatively high concentration of free CN^- ions present at a p_H greater than 10.

In this situation it seems worth while to reinvestigate the anodic waves of cyanide at the dropping mercury electrode. In alkaline solutions the formation of $Hg(CN)_3^-$ ions should be taken into account as well as the formations of $Hg(CN)_2$ and $Hg(CN)_4^=$ ions. Experimental results and theoretical considerations on the anodic waves of cyanide obtained at p_H values less than 10 and also in 0.1 M sodium hydroxide solutions are presented in this paper.

Experimental

A manual polarograph[5] was used for the measurement of current-voltage curves. The cell was connected with the saturated calomel electrode (S. C. E.) through a HUME and HARRIS type salt bridge[6]. When no contamination of the chloride ion was desirable, the intermediate agar plug saturated with potassium chloride was replaced by the one prepared with nearly 1 M potassium nitrate. The dropping

[2] I. M. KOLTHOFF and C. S. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1405.

[3] I. M. KOLTHOFF and J. J. LINGANE, Polarography, Vol. II, p. 541. Interscience Publishers, New York 1952.

[4] J. TOMES, Collection Czechoslov. Chem. Communs. **9** (1937) 81.

[5] J. J. LINGANE and I. M. KOLTHOFF, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 825.

[6] D. N. HUME and W. E. HARRIS, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **15** (1943) 465.

mercury electrode used had a m value of 2.215 mg./sec. and a drop time of 4.08 sec., being measured in a deaerated 0.1 M potassium chloride solution at the potential of the S. C. E. with a head of mercury of 35.0 cm. Hitachi EHP-1 p_H meter was used for measurement of p_H of the solution.

A stock solution of potassium cyanide was prepared with a guaranteed reagent, the concentration of which was determined by the method of LIEBIG and DENIGES[7]. Acetate buffer of p_H 4.66, phosphate buffer of p_H 6.82 and phosphate-borate buffer of p_H 7.76 were all prepared with guaranteed reagents, the p_H's of which were measured by the p_H meter.

All measurements were carried out in a thermostat held at 25.00 $\pm$ 0.01 °C., in which the calomel reference electrode was also kept immersed. Current-voltage curves presented in this paper are corrected for the iR-drop and the residual current. The ionic strength of the buffer solutions was adjusted to be 0.2 with potassium nitrate. Purified nitrogen gas was used to remove the dissolved oxygen from the electrolytic solution. When the buffer solution was used as supporting electrolyte, the concentration of cyanide in the measured solution was determined after the measurement of the current-voltage curve, because the cyanide might have been lost as hydrogen cyanide during the bubbling of nitrogen gas to free the solution from dissolved oxygen.

Results

The current-voltage curves of the cyanide obtained in the buffer solutions of p_H 6.82 are reproduced in Figure 1. Those curves give well-defined diffusion currents, which are directly proportional to the concentration of the cyanide. (See Figure 2.) The same was found with buffer solutions of p_H 7.76, but the potentials were more negative at this p_H than at p_H 6.82. The diffusion current constant, $i_d/C\ m^{2/3}\ t^{1/6}$, was obtained to be 2.78 from those current-voltage curves, which was in good agreement with a theoretical value of 2.77 calculated by the ILKOVIC equation[8]. The straight lines obtained by plotting $E_{d.e.}$ against $\log i/(i_d - i)^2$ are given in Figure 3.

[7] I. M. KOLTHOFF and V. A. STENGER, Volumetric Analysis Vol. II, p. 282. Interscience Publishers, New York 1947.

[8] In the calculation a value of $2.08 \cdot 10^{-5}$ cm.^{2}/sec. was used for the diffusion coefficient of cyanide ion, being evaluated from the mobility of the ion at infinite dilution.

At lower p_H's two-step anodic waves were obtained. In Figure 4 are given the current-voltage curves obtained with $0.44 \cdot 10^{-3}$ M and $1.50 \cdot 10^{-3}$ M of total cyanide in acetate buffer of p_H 4.66. It was

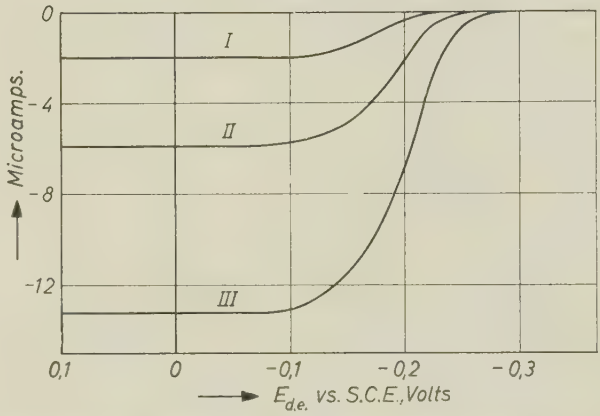


Fig. 1. Polarograms of cyanide in phosphate buffer of p_H 6.82 (ionic strength $\mu = 0.2$). Concentrations of cyanide are: curve I, 0.33; curve II, 0.96 and curve III, 2.18 mM

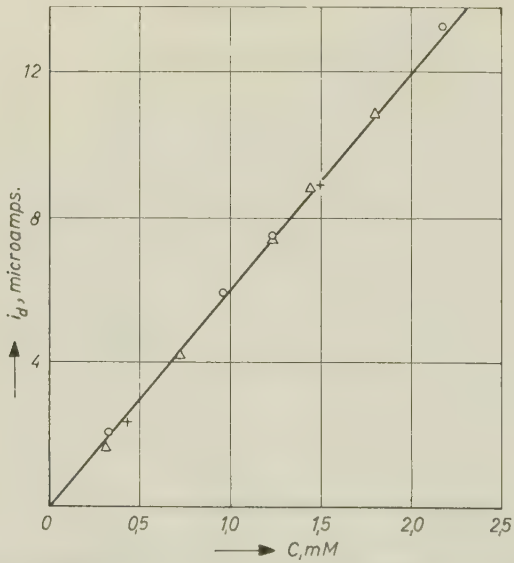


Fig. 2. Relation of diffusion current to the concentration of cyanide in buffers ($\mu = 0.2$). Diffusion current was measured at 0.050 V vs. S.C.E. where the capillary had a value of 2.148 mg.$^{2/3}$ sec.$^{1/2}$ for $m^{2/3}\, t^{1/6}$. (Diffusion current in the buffer of p_H 4.66 was measured at 0.200 V vs. S.C.E. and corrected to the values at 0.050 V). p_H of buffers are: +, 4.66; o, 6.82 and △, 7.76

found that the diffusion currents for the total wave, measured at + 0.200 V vs. S. C. E., are proportional to the concentration of the

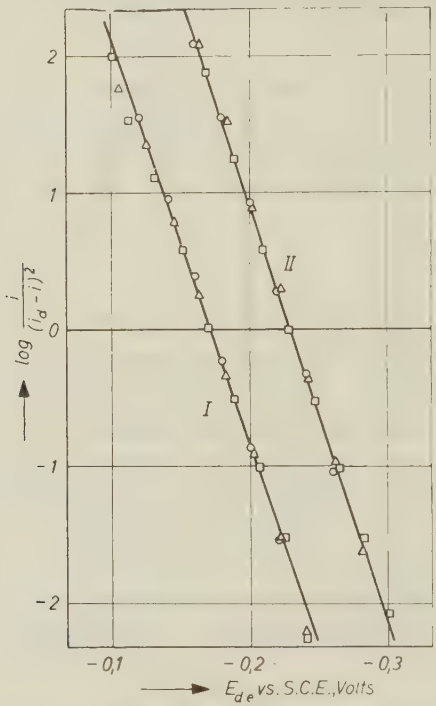


Fig. 3. Relation of $E_{d.c.}$ vs. log $i/(i_d - i)^2$ of the cyanide wave in buffers of p_H 6.82 and 7.76 (μ = 0.2). Capillary used was the same as Fig. 2. Concentrations of cyanide in curve I (p_H 6.82) are: ○, 0.33; △, 0.96 and □, 2.18 mM. Those in curve II (p_H 7.76) are: ○, 0.31; △, 0.72 and □, 1.80 mM.

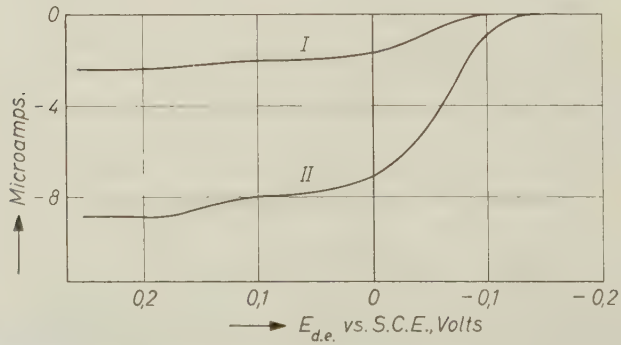


Fig. 4. Polarograms of cyanide in the acetate buffer of p_H 4.66 (μ = 0.2). Concentrations of cyanide are: curve I, 0.44 and curve II, 1.50 mM

cyanide and the diffusion current constant is in accordance with that obtained at p_H 6.82 and 7.76.

The current-voltage curves obtained in 0.1 M sodium hydroxide solutions are given in Figure 5. Since the diffusion current plateau was not well-defined due to the successive dissolution of mercury, it was difficult to determine accurately the value of diffusion current from the observed current-voltage curves. As the diffusion current constants obtained at p_H 6.82 and 7.76 agreed well with that calculated by the ILKOVIC equation, the diffusion current was evaluated by the same equation for the current-voltage curves measured in 0.1 M sodium hydroxide solution. Those values were 2.96 μa, 6.10 μa, 9.05 μa and 12.07 μa, for $0.49 \cdot 10^{-3}$ M, $1.01 \cdot 10^{-3}$ M, $1.50 \cdot 10^{-3}$ M and $2.00 \cdot 10^{-3}$ M of cyanide present in the solution, respectively. Using those values of the diffusion current, $E_{d.e.}$ versus $\log i/(i_d - i)^2$ was plotted in Figure 6, which indicates no linear relation between $E_{d.e.}$ and $\log i/(i_d - i)^2$ and suggested that the electrode processes proposed by KOLTHOFF and MILLER[2] is not conclusive.

Discussion

a) In Buffers of p_H 6.82 and 7.76

In these media activity of cyanide ion is comparably low, and the formation of tri- and tetra-cyanomercurate(II) ions may be neglected. Consequently, the reaction given by eq. (1),

$$Hg + 2\,CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_2 + 2\,e^-, \tag{1}$$

only takes place at the mercury electrode. If the rate of electron transfer in the electrochemical reaction is assumed to be much greater than that of the diffusion of the electrode-reacting substance, the potential of the dropping mercury electrode, $E_{d.e.}$[9], is given by

$$E_{d.e.} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_{Hg(CN)_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg(CN)_2}}{a^2_{CN^-}}, \tag{3}$$

where E° is the standard potential of the reaction, $Hg^{++} + 2\,e^- = Hg$, $K_{Hg(CN)_2}$, the thermodynamic dissociation constant of $Hg(CN)_2$, and $a_{Hg(CN)_2}$ and a_{CN^-} are the activities of $Hg(CN)_2$ and CN^- on the surface of electrode.

[9] In this paper the electrode potentials are expressed in terms of the reduction potential according to the ordinary convention in polarography.

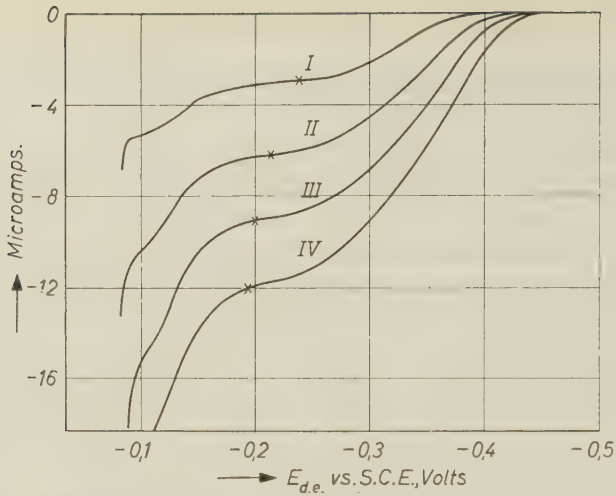


Fig. 5. Polarograms of cyanide in 0.1 M sodium hydroxide. Concentration of cyanide are: I, 0.49; II, 1.01; III, 1.50 and IV, 2.00 mM. (× indicates the values of i_d which are calculated by the ILKOVIC equation)

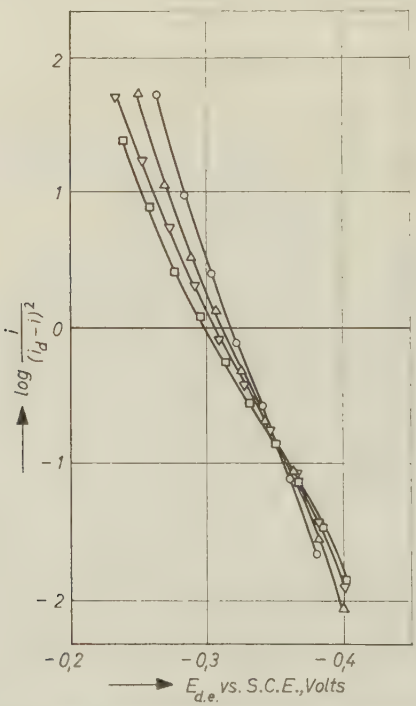


Fig. 6. Relation of $E_{d.e.}$ vs. log $i/(i_d - i)^2$ of the cyanide wave in 0.1 M sodium hydroxide. Concentrations of cyanide are: ○, 0.49; △, 1.01; ▽, 1.50 and □, 2.00 mM

Introducing the activity coefficients, eq. (3) is written as

$$E_{d.e.} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_{Hg(CN)_2} - \frac{RT}{F} \ln f_{CN^-} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{Hg(CN)_2}}{C^2_{CN^-}}, \quad (4)$$

where f_{CN^-} is the activity coefficient of CN^-,[10] and $C_{Hg(CN)_2}$ and C_{CN^-} are the concentrations of the corresponding species at the electrode surface. Representing the dissociation constant of hydrocyanic acid with K_{HCN}[11] ($K_{HCN} = 4.0 \cdot 10^{-10}$), the activity or the concentration of the acid at the given pH is expressed as

$$a_{HCN} = C_{HCN} = \frac{a_{H^+} C_{CN^-} f_{CN^-}}{K_{HCN}}. \quad (5)$$

When the sum of the concentrations of CN^- and HCN at the electrode surface is represented with ΣCN, we obtain

$$\Sigma CN = C_{HCN} + C_{CN^-} = \frac{i_d - i}{k_1}, \quad (6)$$

where k_1 is a proportionality constant, the anodic current being given the positive sign. Combining eqs. (5) and (6),

$$C_{CN^-} = \frac{K}{k_1 \{a_{H^+} f_{CN^-} + K_{HCN}\}} (i_d - i) \quad (7)$$

is obtained. On the other hand, $C_{Hg(CN)_2}$ is expressed as

$$C_{Hg(CN)_2} = \frac{i}{k_2} \quad (8)$$

where k_2 is also a proportionality constant.

Introducing eqs. (7) and (8) into eq. (4), the relation

$$E_{d.e.} = E^\circ + 0.02958 \log K_{Hg(CN)_2} - 0.05916 \log f_{CN^-} + 0.02958 \log \frac{k_1^2}{k_2}$$
$$+ 0.05916 \log \frac{a_{H^+} f_{CN^+} + K_{HCN}}{K_{HCN}} + 0.02958 \log \frac{i}{(i_d - i)^2} \text{ (at 25°C.)} \quad (9)$$

is obtained.

If the electrode reaction proceeds reversibly according to eq. (1), eq. (9) must be satisfied. The relation between $E_{d.e.}$ and $\log i/(i_d - i)^2$

[10] The activity coefficients of ionic species were calculated by the DEBYE and HÜCKEL equation without the extended terms, the ionic parameters being assumed to be 3 Å for CN^-, 4 Å for $Hg(CN)_3^-$ and 5 Å for Hg^{++} and $Hg(CN)_4^=$. [Cf. J. KIELLAND, J. Amer. Chem. Soc. **59** (1937) 1675.]

[11] This value was calculated from the hydrolysis constant of KCN obtained by R. W. HARMAN and F. P. WORLEY [Trans. Faraday Soc. **20** (1924) 502]. Cf. W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, p. 137. Prentice-Hall, Inc., New York 1952.

on the current-voltage curve must be linear with a reciprocal slope of 30 millivolts. As shown in figure 3, the straight lines were obtained with reciprocal slopes of 33 millivolts at p_H 6.82 and 32 millivolts at p_H 7.76, which are in good agreement with the value predicted from eq. (9). The 5th term of right-hand side of eq. (9) represents the effect of the p_H of the solution on the electrode potential. When other factors were kept constant, the electrode potentials at which $\log i/(i_d - i)^2$ equals zero (denoted by e_0) were expected to differ by 0.055 volt between p_H 6.82 and 7.76. The observed value of 0.058 volt was in good agreement with the calculated one. The proportionality constants, k_1 and k_2, correspond to

$$k_1 = 607 \cdot 10^3 \, D_1^{1/2} \, m^{2/3} \, t^{1/6}$$

and

$$k_2 = 607 \cdot 2 \cdot 10^3 \, D_2^{1/2} \, m^{2/3} \, t^{1/6},$$

where D_1 and D_2 are the diffusion coefficients of CN^- (or HCN) and $Hg(CN)_2$ (or $Hg(CN)_3^-$ or $Hg(CN)_4^=$). Then the fourth term of right-hand side of eq. (9) is written as

$$0.02958 \log \frac{k_1^2}{k_2} = 0.02958 \log \frac{D_1}{D_2^{1/2}} + 0.02958 \log m^{2/3} t^{1/6} + 0.1622 \,. \quad (10)$$

The diffusion coefficient of $Hg(CN)_2$ was calculated to be $0.93 \cdot 10^{-5}$ cm.^{2}/sec. from the mobility of tetracyanomercurate(II) ion, $Hg(CN)_4^=$, at infinite dilution at 25 °C[12]. From the observed values of e_0 it was found that the relation of eq. (10) was completely satisfied with different heights of mercury, i. e., with different values of $m^{2/3} t^{1/6}$.

From these discussions, it can be concluded that the electrode reaction given by eq. (1) proceeds reversibly at the surface of electrode and that the relation given by eq. (9) holds accurately for the current-voltage curves at p_H 6.82 and 7.76. From the observed values of e_0, the dissociation constant of $Hg(CN)_2$ was calculated by means of eq. (9) with the results given in Table 1. The value of $5.6 \cdot 10^{-36}$ obtained for the dissociation constant of $Hg(CN)_2$ was favorably compared with the value of $1.1 \cdot 10^{-36}$ which was calculated by the authors from the reduction waves of $Hg(CN)_2$ obtained by TOMES[4].

b) In 0.1 M Sodium Hydroxide Solutions

Besides reaction (1), there take place other two reactions,

[12] P. WALDEN, Z. anorg. allg. Chem. **23** (1900) 376.

Table 1. *Calculation of the Dissociation Constant of $Hg(CN)_2$*

p_H	Total cyanide conc., $M \cdot 10^3$	$m^{2/3} t^{1/6}$, mg.$^{2/3}$ sec.$^{-1/2}$	e_0, volt vs. S.C.E.	$0.02958 \log \frac{k_1^2}{k_2}$, volt	$0.05916 \log \frac{a_{H^+} f_{CN^-} + K_{HCN}}{K_{HCN}}$, volt	$0.02958 \log K_{Hg(CN)_2}$, volt	$K_{Hg(CN)_2} \cdot 10^{36}$
6.82	1.24	1.592	— 0.177	0.104_1	0.143_2	— 1.043	5.8
6.82	0.33	2.148	— 0.173	0.107_9	0.143_2	— 1.042	5.8
6.82	0.96	2.148	— 0.172	0.107_9	0.143_2	— 1.041	6.3
6.82	2.18	2.148	— 0.171	0.107_9	0.143_2	— 1.040	6.8
6.82	1.22	2.707	— 0.169	0.110_9	0.143_2	— 1.041	6.3
7.76	1.45	1.592	— 0.234	0.104_1	0.088_1	1.044	5.0
7.76	0.31	2.148	— 0.230	0.107_9	0.088_1	— 1.044	5.0
7.76	0.72	2.148	— 0.231	0.107_9	0.088_1	— 1.045	4.7
7.76	1.80	2.148	— 0.230	0.107_9	0.088_1	— 1.044	5.0
7.76	1.24	2.707	— 0.227	0.110_9	0.088_1	— 1.044	5.0

Mean $5.6 \cdot 10^{-36}$

$$Hg + 3\,CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_3^- + 2\,e^-, \tag{13}$$

$$Hg + 4\,CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^= + 2\,e^-, \tag{14}$$

at the surface of electrode.

If it is assumed that those three reactions are in dynamic equilibria at the surface of the electrode, an equation for the current-voltage curve can be derived as follows. The concentrations of $Hg(CN)_3^-$ and $Hg(CN)_4^=$ on the surface of the electrode are given as

$$C_{Hg(CN)_3^-} = \frac{K_{Hg(CN)_2}}{K_{Hg(CN)_3^-}} \frac{a_{Hg(CN)_2} \cdot a_{CN^-}}{f_{Hg(CN)_3^-}} = s_1\, C_{Hg(CN)_2} \cdot C_{CN^-} \tag{15}$$

$$C_{Hg(CN)_4^=} = \frac{K_{Hg(CN)_2}}{K_{Hg(CN)_4^=}} \frac{a_{Hg(CN)_2} \cdot a_{CN^-}^2}{f_{Hg(CN)_4^=}} = s_2\, C_{Hg(CN)_2}\, C_{CN^-}^2 \tag{16}$$

where $K_{Hg(CN)_3^-}$ and $K_{Hg(CN)_4^=}$ represent the dissociation constants of $Hg(CN)_3^-$ and $Hg(CN)_4^=$, and

$$s_1 = \frac{K_{Hg(CN)_2}}{K_{Hg(CN)_3^-}} \frac{f_{CN^-}}{f_{Hg(CN)_3^-}} \quad \text{and} \quad s_2 = \frac{K_{Hg(CN)_2}}{K_{Hg(CN)_4^=}} \frac{f_{CN^-}^2}{f_{Hg(CN)_4^=}}. \tag{17}$$

From eqs. (15) and (16), the current, i, is given by

$$i = k_2 \{C_{Hg(CN)_2} + C_{Hg(CN)_3^-} + C_{Hg(CN)_4^=}\} = k_2\, C_{Hg(CN)_2} \{1 + s_1\, x + s_2\, x^2\}\,,$$

and the concentration of $Hg(CN)_2$ at the electrode surface, by

$$C_{Hg(CN)_2} = \frac{2\,\dfrac{k_1}{k_2}}{1 + s_1\, x + s_2\, x^2}\, y\,, \tag{18}$$

where, for simplicity, C_{CN^-} is denoted by x and $i/2k_1$ by y. k_1 and k_2 are the same proportionality constants given by eqs. (6) and (8). Introducing eq. (18) into eq. (4),

$$E_{d.e.} = E^\circ + 0.02958 \log K_{Hg(CN)_2} - 0.05916 \log f_{CN^-} + 0.02958 \log \frac{2\,k_1}{k_2}$$
$$+ 0.02958 \log \frac{y}{10^3\, x^2\,(1 + s_1\, x + s_2\, x^2)} + 0.0887 \quad (25\,^\circ\mathrm{C}) \tag{19}$$

is obtained for the anodic wave of cyanide in sodium hydroxide solutions. In order to compare eq. (19) with the observed current-voltage curves, it is necessary to know the numerical values for x. The concentration of CN^-, x, is expressed by

$$x = \frac{i_d - k_2 C_{Hg(CN)_2} - \dfrac{3}{2}\, k_2 C_{Hg(CN)_3^-} - 2\,k_2 C_{Hg(CN)_4^=}}{k_1}. \tag{20}$$

Introducing eqs. (15), (16) and (18) into eq. (20), is obtained

$$y = \frac{1 + s_1 x + s_2 x^2}{2 + 3 s_1 x + 4 s_2 x^2} (x_0 - x) , \tag{21}$$

where x_0 represents i_d/k_1. When the values for s_1 and s_2 are known, eq. (21) can be solved as a cubic equation with respect to x. The dissociation constant of $Hg(CN)_4^=$ was recalculated to be $3.1 \cdot 10^{-42}$ from

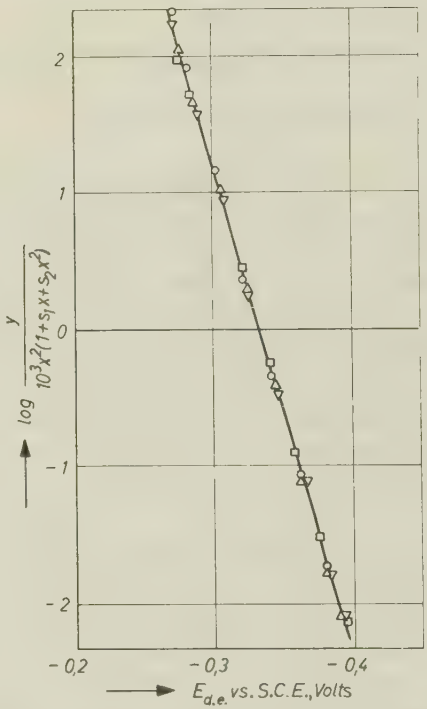


Fig. 7. Relation of $E_{d.e.}$ vs. log $y/\{10^3\, x^2\, (1 + s_1 x + s_2 x^2)\}$ of the cyanide wave in 0.1 M sodium hydroxide according to eq. (19). Concentrations of cyanide are the same as Fig. 6

Sherrills data[13], which was introduced into eq. (17) to evaluate the value for s_2. Unfortunately the dissociation constant of $Hg(CN)_3^-$ had not been reported, which is neccessary to calculate s_1. Therefore, the eq. (21) was solved graphically by the trial and error methods. With a value of s_1 arbitrarily chosen, the logarithm of $y/\{10^3 x^2 (1 + s_1 x + s_2 x^2)\}$ was calculated and plotted against $E_{d.e.}$, when the plot may

[13] M. S. Sherrill, Z. physik. Chem. **43** (1903) 705.

be or may not be linear. The procedure was repeated with different values of s_1, until the plot of $y/\{10^3\, x^2\, (1 + s_1\, x + s_2\, x^2)\}$ against $E_{d.e.}$ yielded a straight line.

With the final value of s_1, the straight line with a reciprocal slope of 0.028 volt was obtained, which is in excellent agreement with the theoretical value predicted from eq. (19). (Figure 7.) The potential at which $\log y/\{10^3 x^2 (1 + s_1 x + s_2 x^2)\}$ equals zero, denoted by e_0', is given by

$$e_0' = E^\circ + 0.02958 \log K_{Hg(CN)_2} - 0.05916 \log f_{CN^-} + 0.02958 \log \frac{2k_1}{k_2} + 0.0887\,. \tag{22}$$

Using the value of $5.6 \cdot 10^{-36}$ for $K_{Hg(CN)_2}$, e_0' was calculated to be -0.333 volt vs. S. C. E., which was in complete agreement with the observed value of -0.334 volt vs. S. C. E. obtained from the plot given in Figure 7. These facts definitely support that the electrode reaction consists of three reactions given by eqs. (1), (13) and (14) which are in dynamic equilibria and that those reactions proceed reversibly in a polarographic sense at the surface of the electrode.

It was possible to calculate the dissociation constant of $Hg(CN)_3^-$ from the value of s_1, which was

$$K_{Hg(CN)_3^-} = 1.1 \cdot 10^{-39}.$$

In conclusion the dissociation constants and the free energies of formation of $Hg(CN)_2$, $Hg(CN)_3^-$ and $Hg(CN)_4^=$ and the standard oxidation potentials of the reactions are summarized as follows:

$Hg(CN)_2$:	$K = 5.6 \cdot 10^{-36}$,	$\Delta F^\circ = 70.5$ kcal./mole
$Hg(CN)_3^-$:	$K = 1.1 \cdot 10^{-39}$,	$\Delta F^\circ = 105.1$ kcal./mole
$Hg(CN)_4^=$:	$K = 3.1 \cdot 10^{-42}$,	$\Delta F^\circ = 141.2$ kcal./mole

$Hg + 2\,CN^- = Hg(CN)_2 + 2\,e^-$:	$E^\circ = 0.189$ volt vs. N. H. E.
$Hg + 3\,CN^- = Hg(CN)_3^- + 2\,e^-$:	$E^\circ = 0.298$ volt vs. N. H. E.
$Hg + 4\,CN^- = Hg(CN)_4^= + 2\,e^-$:	$E^\circ = 0.374$ volt vs. N. H. E.

Acknowledgement

The authors thank the Ministry of Education for the financial support to this research.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Sendai, Japan

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 11, S. 379—404 (1957)

Untersuchungen an Thermoketten

I. Theoretische Grundlagen

Von

Rolf Haase

(Eingegangen am 10. 1. 57)

Zusammenfassung

Aus der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der nicht-isothermen Transporterscheinungen in Elektrizitätsleitern werden die allgemeinen Ausdrücke für das Thermodiffusionspotential in Elektronenleitern und Elektrolytlösungen sowie für den stationären Soret-Effekt abgeleitet. Sodann wird die generelle Formel für die EMK einer Thermokette angegeben und für verschiedene Spezialfälle diskutiert. Die durch explizite Berücksichtigung der Solvatation der Ionen in Elektrolytlösungen auftretenden Komplikationen werden erörtert. Es zeigt sich, daß durch die Solvatation nicht nur die Beziehungen für den stationären Soret-Effekt und für die EMK von Thermoketten, sondern auch die Ausdrücke für die EMK von isothermen Konzentrationsketten mit Überführung und für den Diffusionskoeffizienten modifiziert werden. Die Zusammenhänge zwischen Thermoketten und isothermen Ketten werden diskutiert.

Wir wollen die theoretischen Grundlagen für Messungen an Thermoketten und für damit zusammenhängende Probleme entwickeln. Wir geben zunächst eine kurze Darstellung der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der nicht-isothermen Transporterscheinungen in Elektrizitätsleitern, gehen dann zur Aufstellung der Grundgleichungen für Thermoketten über und diskutieren schließlich einige einfache Beispiele von Thermoketten.

1. Entropiebilanz

Ein metallischer oder elektrolytischer Leiter, in dem Gradienten der Temperatur, der Konzentrationen und des elektrischen Potentials auftreten, ist ein „kontinuierliches System", für das wir eine „lokale Entropiebilanz" nach den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse aufstellen können. Wir betrachten ein Volumen-

element der Dichte ϱ mit der spezifischen Entropie $\tilde{S}$. Dann gilt[1] für die Änderung der Entropiedichte $\varrho\tilde{S}$ mit der Zeit t:

$$\frac{\partial(\varrho\tilde{S})}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho\tilde{S}\vec{v}) = -\operatorname{div}\vec{S} + \vartheta\,. \tag{1}$$

Hierin ist der Vektor $\vec{v}$ die Schwerpunktsgeschwindigkeit des Volumenelementes. Der Operator $\partial/\partial t$ bedeutet Differentiation nach der Zeit bei festem Ort. Der Vektor $\vec{S}$ ist der „Entropiestrom" und die Größe ϑ die „lokale Entropieerzeugung".

Wir setzen voraus, daß vom Einfluß der Schwerkraft und der inneren Reibung sowie von Anisotropien, Druckgradienten und chemischen Reaktionen abgesehen werden kann. Nur die letzte Voraussetzung bedeutet eine praktisch wichtige Beschränkung bei unseren Problemen: Wir nehmen im Falle von Elektrolytlösungen vollständige Dissoziation an. Dann ergibt sich[1] für das Produkt aus absoluter Temperatur T und lokaler Entropieerzeugung ϑ („Dissipationsfunktion"):

$$T\vartheta = -\sum_i \vec{J}_i\,[(\operatorname{grad}\mu_i)_{T,P} + z_i\,\mathfrak{F}\operatorname{grad}\varphi] - \vec{J}_Q\frac{\operatorname{grad}T}{T}\,, \tag{2}$$

wobei die Summe über alle Ionenarten zu erstrecken ist. μ_i bedeutet das (molare) chemische Potential der (gegebenenfalls solvatisierten) Ionenart i und $(\operatorname{grad}\mu_i)_{T,P}$ Gradientenbildung bei konstanten Werten der Temperatur T und des Druckes P. z_i ist die elektrochemische Valenz (positive bzw. negative ganze Zahl, wenn das Ion i ein Kation bzw. Anion ist), $\mathfrak{F}$ die FARADAYsche Konstante und φ das elektrische Potential im Inneren des Leiters. Der Vektor $\vec{J}_i$ bezeichnet die Diffusionsstromdichte der Ionensorte i:

$$\vec{J}_i \equiv c_i\,(\vec{v}_i - \vec{v}_L)\,, \tag{3}$$

worin c_i die molare Volumenkonzentration, $\vec{v}_i$ die (mittlere) Geschwindigkeit der (gegebenenfalls solvatisierten) Ionensorte i und $\vec{v}_L$ die (mittlere) Geschwindigkeit des Lösungsmittels bedeutet, wobei der Index L gegebenenfalls den unsolvatisierten Anteil des Lösungsmittels charakterisiert. Wenn wir Gl. (2) auf einen Elektronenleiter anstatt auf eine Elektrolytlösung anwenden, bezieht sich der Index i auf die

[1] Vgl. R. HAASE, Ergebn. exakt. Naturwiss. **26** (1952) 56.

Elektronen und der Index L auf die (praktisch raumfesten) Kationen des Kristallgitters. Sollen die beiden Fälle (Elektrolytlösung und metallischer Leiter) miteinander kombiniert werden, wie dies beim Problem der Thermoketten erforderlich ist, so setzen wir der Einfachheit halber $\vec{v}_L = 0$, d. h. wir betrachten sowohl die Kationen des Elektronenleiters als auch den unsolvatisierten Anteil des Lösungsmittels als ruhend, so daß alle Teilchenströme und elektrischen Ströme nach Gl. (3) auf einen festen Punkt im Laboratorium bezogen werden können. Der Vektor $\vec{J}_Q$ bezeichnet die Wärmestromdichte, und zwar im Sinne des früher[2] ausführlich in seiner Anwendung begründeten „reduzierten Wärmestromes".

Für den Entropiestrom $\vec{S}$ findet man[3]:

$$\vec{S} = \frac{\vec{J}_Q}{T} + \sum_i S_i \vec{J}_i + \varrho \tilde{S} (\vec{v}_L - \vec{v}),$$

worin S_i die partielle molare Entropie der (solvatisierten) Ionenart i ist. Durch Einsetzen dieser Beziehung in Gl. (1) erhält man die neue Entropiebilanzgleichung:

$$\frac{\partial (\varrho \tilde{S})}{\partial t} + \operatorname{div} (\varrho S \vec{v}_L) = - \operatorname{div} \vec{S}^* + \vartheta \tag{4}$$

mit dem neuen „Entropiestrom"

$$\vec{S}^* \equiv \frac{\vec{J}_Q}{T} + \sum_i S_i \vec{J}_i . \tag{5}$$

In Gl. (4) übernimmt $\vec{v}_L$ an Stelle von $\vec{v}$ die Rolle der „Konvektionsgeschwindigkeit". An Gl. (5) werden wir bei der Definition der „Überführungsentropien" anknüpfen.

---

[2] R. Haase, Z. Naturforsch. **8a** (1953) 729.

[3] Der ursprüngliche Ausdruck für den Entropiestrom lautet[1]:

$$\vec{S} = \frac{\vec{J}_Q}{T} + \sum_k S_k c_k (\vec{v}_k - \vec{v}),$$

wobei die Summe über alle Teilchenarten (Ionen und Lösungsmittel) zu erstrecken ist. Nun gilt nach Gl. (3), wenn der Index L das Lösungsmittel (soweit nicht durch Solvatation gebunden) bezeichnet:

$$\sum_k S_k c_k (\vec{v}_k - \vec{v}) = \sum_i S_i c_i (\vec{v}_i - \vec{v}_L) + \sum_i S_i c_i (v_L - \vec{v}) + S_L c_L (\vec{v}_L - \vec{v})$$
$$= \sum_i S_i \vec{J}_i + \sum_k c_k S_k (\vec{v}_L - \vec{v}),$$

woraus mit $\varrho \tilde{S} = \sum_k c_k S_k$ der obige Ausdruck folgt.

2. Phänomenologische Ansätze

Die in Gl. (2) auftretenden Stromdichten $\vec{J}_i$ und $\vec{J}_Q$ bezeichnet man als „generalisierte Ströme", während die zugehörigen Faktoren

$$\vec{X}_i \equiv -\left[(\operatorname{grad} \mu_i)_{T,P} + z_i \mathfrak{F} \operatorname{grad} \varphi\right], \tag{6a}$$

$$\vec{X}_Q \equiv -\frac{\operatorname{grad} T}{T} \tag{6b}$$

„generalisierte Kräfte" genannt werden. Die „phänomenologischen Ansätze" sind homogene lineare Beziehungen zwischen den generalisierten Strömen und Kräften:

$$\vec{J}_i = \sum_j \alpha_{ij} \vec{X}_j + \beta_i \vec{X}_Q, \tag{7a}$$

$$\vec{J}_Q = \sum_i \beta_i' \vec{X}_i + \gamma \vec{X}_Q. \tag{7b}$$

Hierbei sind beide Summen über alle Ionensorten zu erstrecken. Die Größen α_{ij}, β_i, β_i' und γ stellen phänomenologische Koeffizienten dar. Die Ansätze (7) beschreiben alle hier interessierenden Transportphänomene in hinreichender Näherung[4].

Es gelten ferner die „ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen"[5]:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}, \tag{8a}$$

$$\beta_i = \beta_i', \tag{8b}$$

die für alle Überlagerungsprozesse wichtig sind[1].

Die Gleichungen (7) und (8) bilden die Grundlage für unsere weiteren Betrachtungen. Sie wurden in dieser allgemeinen Form prinzipiell zuerst von MEIXNER[6] aufgestellt und diskutiert. Ihre detaillierte Anwendung auf nicht-isotherme Transporterscheinungen in Elektrolytlösungen führte erstmalig DE GROOT[7] durch.

---

[4] Abweichungen von diesen linearen Ansätzen würden im Rahmen der elektrischen Leitungsphänomene z. B. bedeuten, daß wir Feldstärken betrachten, bei denen das OHMsche Gesetz ungültig wird.

[5] L. ONSAGER, Physic. Rev. **37** (1931) 405; **38** (1931) 2265.

[6] J. MEIXNER, Ann. Physik (5) **39** (1941) 333; **41** (1942) 409; **43** (1943) 244; Z. physik. Chem., Abt. B **53** (1943) 235.

[7] S. R. DE GROOT, L'effet Soret, Diss. Amsterdam 1945. Vgl. auch I. PRIGOGINE, Etude Thermodynamique des Phénomènes irréversibles, Paris-Lüttich 1947.

3. Überführungszahlen, Überführungswärmen und Überführungsentropien

Der Vektor

$$\vec{I}_i \equiv z_i \mathfrak{F} \vec{J}_i \tag{9}$$

ist die elektrische Stromdichte der Ionenart i. Die Größe

$$\vec{I} \equiv \sum_i \vec{I}_i \tag{10}$$

bedeutet dementsprechend die gesamte elektrische Stromdichte.

Wir betrachten zuerst die reine Elektrizitätleitung, d. h. den Stromdurchgang durch einen Leiter ohne Konzentrations- und Temperaturgradienten. Es gilt dann:

$$(\operatorname{grad} \mu_i)_{T,P} = 0, \operatorname{grad} T = 0$$

oder mit Gl. (6):

$$\vec{X}_i = -z_i \mathfrak{F} \operatorname{grad} \varphi ,$$
$$\vec{X}_Q = 0 ,$$

wobei $-\operatorname{grad} \varphi$ die Feldstärke des äußeren elektrischen Feldes ist. Wir finden damit aus Gl. (7a), (9) und (10):

$$\vec{I}_i = -z_i \mathfrak{F}^2 \sum_j \alpha_{ij} z_j \operatorname{grad} \varphi , \tag{11a}$$

$$\vec{I} = -\mathfrak{F}^2 \sum_i \sum_j \alpha_{ij} z_i z_j \operatorname{grad} \varphi . \tag{11b}$$

Gleichung (11b) entspricht dem Ohmschen Gesetz. Der Koeffizient von $-\operatorname{grad} \varphi$ in Gl. (11b) ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit. Die Größe

$$t_i \equiv \frac{\vec{I}_i}{\vec{I}} \tag{12}$$

wird als *Überführungszahl* des Ions i bezeichnet. Aus Gl. (11a, b) ergibt sich der Zusammenhang:

$$t_i = \frac{z_i \sum_j \alpha_{ij} z_j}{\sum_i \sum_j \alpha_{ij} z_i z_j} . \tag{13}$$

Wir gehen jetzt wieder auf die allgemeinen phänomenologischen Ansätze (7) zurück. Zunächst definieren wir durch die Gleichungen

$$\beta_i = \sum_j \alpha_{ij} Q_j^* \tag{14}$$

für jede Ionenart eine Größe Q_j^*, deren physikalische Bedeutung sich aus den nachfolgenden Beziehungen ergibt. Mit Gl. (7a, b) folgt aus (14):

$$\vec{J}_i = \sum_j \alpha_{ij} (\vec{X}_j + Q_j^* \vec{X}_Q), \tag{15a}$$

$$\vec{J}_Q = \sum_i Q_i^* \vec{J}_i + (\gamma - \sum_i \beta_i Q_i^*) \vec{X}_Q. \tag{15b}$$

Dabei wurden in Gl. (15b) die ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen (8a, b) benutzt. Aus Gl. (6b) und (15b) erhalten wir für den Wärmestrom bei Verschwinden des Temperaturgradienten:

$$\vec{J}_Q = \sum_i Q_i^* \vec{J}_i \,(\text{grad } T = 0), \tag{16}$$

woraus ersichtlich ist, daß Q_i^* die Bedeutung einer *Überführungswärme* der Teilchenart i hat. Diese Größe ist identisch mit der von EASTMAN[8] und WAGNER[9] im Rahmen einer quasithermodynamischen Theorie der irreversiblen Prozesse eingeführten „Überführungswärme". Es sei darauf hingewiesen, daß in der neueren Literatur[10] auch noch andere Größen mit diesem Namen belegt werden. Wir bezeichnen aber hier nur die durch Gl. (14) oder (16) definierte Größe Q_i^* als „Überführungswärme" und gehen bei unseren weiteren Rechnungen von Gl. (15a) aus.

Aus Gl. (5) und (16) folgt für den Entropiestrom bei Verschwinden des Temperaturgradienten:

$$\vec{S}^* = \sum_i \left(\frac{Q_i^*}{T} + S_i\right) \vec{J}_i \,(\text{grad } T = 0). \tag{17}$$

Dieser Ausdruck legt es nahe, die Größe

$$S_i^* \equiv \frac{Q_i^*}{T} + S_i \tag{18}$$

als *Überführungsentropie* der Teilchenart i einzuführen. Sie ist identisch mit der entsprechenden Größe bei CALLEN[11] und HOLTAN[12]. EASTMANS[8] „entropy of transfer" hingegen ist Q_i^*/T.

[8] E. D. EASTMAN, J. Amer. Chem. Soc. **48** (1926) 1482; **50** (1928) 283, 293.

[9] C. WAGNER, Ann. Physik (5) **3** (1929) 629; **6** (1930) 370.

[10] S. R. DE GROOT, Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam 1951.

[11] H. B. CALLEN, Physic. Rev. **73** (1948) 1349.

[12] H. HOLTAN JR., Electric Potentials in Thermocouples and Thermocells. Diss. Utrecht 1953.

Alle Überführungsgrößen (t_i, Q_i^*, S_i^*) beziehen sich auf die wirklich wandernden Teilchenarten, z. B. auf die Elektronen in Metallen oder auf die solvatisierten Ionen in Elektrolytlösungen[12].

4. Thermodiffusionspotential

Wir betrachten einen Leiter ohne äußeres elektrisches Feld, in dem die Gesamtstromstärke verschwindet [vgl. Gl. (9) und (10)]:

$$\vec{I} = \sum_i z_i \mathfrak{F} \vec{J}_i = 0 . \tag{19}$$

Es seien aber Konzentrations- und Temperaturgradienten möglich:

$$(\text{grad}\, \mu_i)_{T,P} \neq 0, \text{ grad}\, T \neq 0 .$$

Durch die Wanderung der geladenen Teilchen (Diffusion und Thermodiffusion) entsteht jetzt ein inneres elektrisches Feld, dessen Feldstärke in unseren Gleichungen durch den Ausdruck — grad φ angegeben wird. Um diesen elektrischen Potentialgradienten berechnen zu können, kombinieren wir Gl. (15a) mit Gl. (19) und beachten Gl. (8) und (13):

$$\sum_i \frac{t_i}{z_i} \vec{X}_i + \sum_i \frac{t_i Q_i^*}{z_i} \vec{X}_Q = 0 .$$

Wir berücksichtigen nun Gl. (6) und die Identität [vgl. Gl. (13)]

$$\sum_i t_i = 1 . \tag{20}$$

Dann erhalten wir aus der vorletzten Gleichung:

$$\text{grad}\, \varphi = -\sum_i \frac{t_i}{z_i \mathfrak{F}} (\text{grad}\, \mu_i)_{T,P} - \sum_i \frac{t_i Q_i^*}{z_i \mathfrak{F} T} \text{grad}\, T . \tag{21}$$

Gl. (21) gibt den Gradienten des *Thermodiffusionspotentials* im weiteren Sinne an. Für grad $T = 0$ reduziert sich Gl. (21) auf den Ausdruck für das „Diffusionspotential". Wenn schließlich keine Konzentrationsgradienten vorhanden sind — wie in einer homogenen Lösung kurze Zeit nach Einbringen in ein Temperaturgefälle —, verschwindet die erste Summe in Gl. (21), und wir finden den Ausdruck für das „Thermodiffusionspotential im engeren Sinne".

Im Falle eines Elektronenleiters ($z_i = -1$, $t_i = 1$, $Q_i^* = Q_{el}^*$) erhalten wir aus Gl. (21), da hier wegen der Bedingung der elektrischen Neutralität kein Konzentrationsgradient auftreten kann:

$$\text{grad}\, \varphi = \frac{Q_{el}^*}{\mathfrak{F} T} \text{grad}\, T . \tag{22}$$

Q_{el}^* bedeutet die Überführungswärme der Elektronen. Gl. (22) beschreibt den „thermoelektrischen Homogeneffekt" innerhalb eines metallischen Leiters. Im praktisch wichtigsten Falle liegen elektrisches Feld und Temperaturgradient in einer Raumrichtung, wie bei einem Metalldraht. Dann finden wir aus Gl. (22):

$$\mathfrak{F}\,\frac{d\varphi}{dT} = \frac{Q_{el}^*}{T}\,. \tag{23}$$

Einen weiteren wichtigen Spezialfall stellt eine Lösung eines einzigen Elektrolyten mit zwei Ionenarten dar, in der alle Gradienten dieselbe Richtung haben. Es folgt dann aus Gl. (21), wenn wir die Molarität m des Elektrolyten als Konzentrationsvariable einführen[13]:

$$-\mathfrak{F}\,\frac{d\varphi}{dT} = \left(\frac{t_+}{z_+}\,\mu_+' + \frac{t_-}{z_-}\,\mu_-'\right)\frac{dm}{dT} + \frac{t_+}{z_+}\,\frac{Q_+^*}{T} + \frac{t_-}{z_-}\,\frac{Q_-^*}{T}\,. \tag{24}$$

Hierin bezieht sich der Index + bzw. — auf die Kationen bzw. Anionen des Elektrolyten, und es wurde die Abkürzung

$$\mu_i' \equiv \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m}\right)_{T,P} \tag{25}$$

benutzt. Gl. (23) kann als Sonderfall von Gl. (24) für $dm/dT = 0$, $t_+ = 0$, $t_- = 1$, $z_- = -1$ betrachtet werden. Der Anfangszustand in einer homogenen Lösung, die in ein Temperaturfeld gebracht wird, ist ebenfalls durch Gl. (24) gegeben, wenn man $dm/dT = 0$ setzt.

5. Stationärer Zustand

In einer Elektrolytlösung, die sich in einem Temperaturgefälle befindet, müssen Konzentrationsgradienten auftreten, auch wenn anfänglich die Lösung homogen war. Das ist eine Folge des „SORET-Effektes", wie man die Thermodiffusion in kondensierten Phasen nennt. Durch das Zusammenwirken von Diffusion und Thermodiffusion stellt sich schließlich (theoretisch nach unendlich langer Zeit) ein stationärer Zustand ein, der durch das Verschwinden der Diffusionsströme aller N Ionenarten und damit durch eine zeitlich konstante Konzentrationsverteilung gekennzeichnet ist. Wir finden die Beziehungen für den stationären Zustand, wenn wir in den N Gleichungen (15a) $\vec{J}_i = 0$ setzen. Dies entspricht dem Verschwinden der N Klammerausdrücke in Gl. (15a):

$$\vec{X}_i + Q_i^*\,\vec{X}_Q = 0\,.$$

[13] R. HAASE, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 724.

Hieraus folgt mit Gl. (6) das schon von WAGNER[9] angegebene Gleichungssystem:

$$z_i \mathfrak{F} \operatorname{grad} \varphi + (\operatorname{grad} \mu_i)_{T,P} + \frac{Q_i^*}{T} \operatorname{grad} T = 0 . \tag{26}$$

Die Zahl dieser Gleichungen ist gleich der Anzahl der Ionenarten.

Die weitere Diskussion der Stationaritätsbedingungen (26) beschränken wir wiederum auf den Sonderfall einer Lösung, die nur einen Elektrolyten mit zwei Ionenarten enthält und in der alle Gradienten dieselbe Richtung haben. Dann ergibt sich bei Beachtung von Gl. (25) durch Auflösen des Gleichungssystems (26) nach $d\varphi/dT$ und dm/dT für den stationären Zustand (Index „stat.“):

$$-\mathfrak{F}\, T \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{stat} = \frac{\mu'_- Q_+^* - \mu'_+ Q_-^*}{z_+ \mu'_- - z_- \mu'_+} , \tag{27}$$

$$\left(\frac{dm}{dT}\right)_{stat} = \frac{z_- Q_+^* - z_+ Q_-^*}{(z_+ \mu'_- - z_- \mu'_+)\, T} . \tag{28}$$

Gl. (27) beschreibt das stationäre Thermodiffusionspotential, Gl. (28) den stationären SORET-Effekt.

Während $d\varphi/dT$ in Gl. (23), (24) oder (27) keine meßbare Größe darstellt — die Messungen an Thermoketten ergeben stets Kombinationen von Thermodiffusionspotentialen mit anderen elektrischen Potentialdifferenzen —, ist dm/dT in Gl. (28) eine experimentell ermittelbare Größe. Wir müssen daher erwarten, daß die chemischen Potentiale der einzelnen Ionenarten auf der rechten Seite von Gl. (28) in einer solchen Kombination vorliegen, daß sie durch chemische Potentiale neutraler Komplexe ersetzt werden können. Wir werden entsprechende Umrechnungen mit ausdrücklicher Berücksichtigung der Solvatation der Ionen durchführen.

6. Solvatation in Lösungen eines binären Elektrolyten

Wir betrachten, wie in Gl. (24), (27) und (28), Lösungen eines binären (d. h. nur zwei Ionenarten beliebiger Wertigkeit enthaltenden) Elektrolyten, der vollständig dissoziiert ist. Dann haben wir zwei *Komponenten* (Lösungsmittel, Index 1, und Elektrolyt, Index 2), aber drei *Teilchenarten*, nämlich die solvatisierten Kationen (Index +), die solvatisierten Anionen (Index −) und die freien Lösungsmittelmolekeln (Index L). Die Änderung der Freien Enthalpie G der Lösung bei konstanten Werten der Temperatur T und des Druckes P muß aber unabhängig davon sein, ob wir die chemischen Potentiale (μ_1 und μ_2) und

Molzahlen (n_1 und n_2) der Komponenten oder die chemischen Potentiale (μ_L, μ_+ und μ_-) und Molzahlen (n_L, n_+ und n_-) der Teilchenarten einführen. Wir können also für eine infinitesimale Änderung der Zusammensetzung der Lösung bei $T = \text{const}$, $P = \text{const.}$ ansetzen:

$$dG = \mu_1\, dn_1 + \mu_2\, dn_2 \tag{29a}$$

oder

$$dG = \mu_L\, dn_L + \mu_+\, dn_+ + \mu_-\, dn_-. \tag{29b}$$

Wir bezeichnen mit N_+ bzw. N_- die *Solvatationszahl* (d. h. die Zahl der an ein Kation bzw. Anion gebundenen Lösungsmittelmolekeln) und mit ν_+ bzw. ν_- die Zerfallszahl (d. h. die Zahl der bei der Dissoziation einer Elektrolytmolekel entstehenden Kationen bzw. Anionen). Dann gilt:

$$n_+ = \nu_+ n_2\,, \quad n_- = \nu_- n_2\,, \tag{30a}$$

$$n_L = n_1 - (N_+\nu_+ n_2 + N_-\nu_- n_2). \tag{30b}$$

Hieraus finden wir mit Gl. (29b), wenn wir N_+ und N_- als konstant ansehen:

$$dG = \mu_L\, dn_1 + [\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- - (N_+\nu_+ + N_-\nu_-)\,\mu_L]\, dn_2.$$

Koeffizientenvergleich mit Gl. (29a) ergibt:

$$\mu_1 = \mu_L\,, \tag{31a}$$

$$\mu_2 + (\nu_+ N_+ + \nu_- N_-)\,\mu_1 = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-. \tag{31b}$$

Bezeichnen wir mit q eine positive rationale Zahl[14], so gilt:

$$z_+ = \nu_- q\,, \quad z_- = -\nu_+ q. \tag{32}$$

Hieraus erhalten wir für den in Gl. (27) und (28) auftretenden Ausdruck:

$$z_+\mu'_- - z_-\mu'_+ = q(\nu_+\mu'_+ + \nu_-\mu'_-). \tag{33}$$

Mit den Abkürzungen

$$\mu'_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m}\right)_{T,P}, \tag{34a}$$

$$\mu'_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m}\right)_{T,P} \tag{34b}$$

folgt aus der GIBBS-DUHEMschen Beziehung[15]:

$$\mu'_1 + M_1\, m\, \mu'_2 = 0\,, \tag{35}$$

[14] Beispiele: Für $NaCl$, H_2SO_4, K_3PO_4, $CaCl_2$, $AlCl_3$ ist $q = 1$, für $CuSO_4$ ist $q = 2$, für $AlPO_4$ ist $q = 3$, usw.

[15] R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

worin M_1 die Molmasse des Lösungsmittels ist[16]. Damit ergibt sich aus Gl. (31b) und (33):

$$z_+\mu'_- - z_-\mu'_+ = q\mu'_2(1 - NM_1\, m). \tag{36}$$

Hierin kann

$$N \equiv \nu_+ N_+ + \nu_- N_- \tag{36a}$$

als „Solvatationszahl des Elektrolyten" bezeichnet werden. Die Größe μ_2' ist — im Gegensatz zu den einzelnen Ausdrücken μ_+' und μ_-' — experimentell bestimmbar.

Führen wir den mittleren praktischen Aktivitätskoeffizienten γ des Elektrolyten ein, so gilt[15] für gegebene Werte von T und P:

$$\mu_2 = \text{const.} + \nu R T \ln (m\gamma), \tag{37}$$

worin R die Gaskonstante und

$$\nu \equiv \nu_+ + \nu_- \tag{38}$$

ist. Aus Gl. (34b) und (37) leiten wir ab:

$$\mu_2' = \nu R T \left[\frac{1}{m} + \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial m}\right)_{T,P}\right]. \tag{39}$$

7. Soret-Effekt und Thermodiffusionspotential in Lösungen eines binären Elektrolyten

Wir setzen wiederum Lösungen eines einzigen binären Elektrolyten voraus und fragen nach der endgültigen Gestalt der Formeln für den stationären Soret-Effekt und für das Thermodiffusionspotential.

Aus Gl. (28), (32) und (36) erhalten wir für den stationären Soret-Effekt:

$$\left(\frac{dm}{dT}\right)_{stat} = -\frac{\nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^*}{T\mu_2'(1 - NM_1 m)}. \tag{40}$$

Die Größe

$$s \equiv \frac{1}{m}\left(\frac{dm}{dT}\right)_{stat} \tag{41}$$

bezeichnen wir als „Soret-Koeffizienten". Mit Hilfe von Gl. (39) und (41) schreiben wir Gl. (40) in folgender Form:

$$\nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^* = -\nu R T^2 s \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln m}\right)_{T,P}\right](1 - NM_1\, m). \tag{42}$$

[16] Mißt man m in mol · kgr^{-1}, so ist M_1 in kgr · mol^{-1} einzusetzen.

Da auf der rechten Seite dieser Beziehung nur meßbare Größen stehen, können wir die Linearkombination der Überführungswärmen

$$\nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^*$$

experimentell ermitteln. Dieser Ausdruck hat nach den bisherigen Untersuchungen an wäßrigen Elektrolytlösungen die Größenordnung von 10^2 bis 10^3 cal · mol^{-1} und hängt merklich von der Konzentration und von der Temperatur ab. Die früher benutzten Formeln enthalten indessen den Solvatationsfaktor $(1 - N M_1 m)$ nicht. Daher soll eine Neuauswertung der Versuchsdaten mit Hilfe von Gl. (42) in einer der folgenden Veröffentlichungen durchgeführt werden.

Aus Gl. (27) und (36) finden wir für das stationäre Thermodiffusionspotential (das nicht direkt meßbar ist):

$$-\mathfrak{F}\, T \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{stat} = \frac{\mu_-' Q_+^* - \mu_+' Q_-^*}{q \mu_2' (1 - N M_1 m)}. \tag{43}$$

Diese Formel, die nur der Vollständigkeit wegen angegeben ist, soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Für unsere späteren Betrachtungen an Thermoketten ist eine Umformung wichtig, die Gl. (24) betrifft. Wir leiten zunächst mit Hilfe von Gl. (20), (32) und (36) ab:

$$-\left(\frac{t_+}{z_+}\mu_+' + \frac{t_-}{z_-}\mu_-'\right) = -\frac{\mu_i'}{z_i} \pm \frac{(1 - t_i)\,\mu_2'}{\nu_+ \nu_- q}(1 - N M_1 m). \tag{44}$$

Hierin gilt das positive bzw. negative Vorzeichen, wenn sich der Index i auf das Kation (+) bzw. auf das Anion (−) bezieht. Damit ergibt sich aus Gl. (24) für das Thermodiffusionspotential zu einem beliebigen Zeitpunkt:

$$\mathfrak{F}\frac{d\varphi}{dT} = \left[-\frac{\mu_i'}{z_i} \pm \frac{(1 - t_i)\,\mu_2'}{\nu_+ \nu_- q}(1 - N M_1 m)\right]\frac{dm}{dT} - \left(\frac{t_+}{z_+}\frac{Q_+^*}{T} + \frac{t_-}{z_-}\frac{Q_-^*}{T}\right). \tag{45}$$

Die Beziehungen (40), (43) und (45) gehen bei Vernachlässigung der Solvatation ($N = 0$) in die früher[13] abgeleiteten Formeln über.

8. Phasengrenzpotentiale

Bei unseren Betrachtungen an Thermoketten werden außer Thermodiffusionspotentialen in Elektrolytlösungen und thermoelektrischen Homogeneffekten in Metallen auch Gleichgewichtspotentialdifferenzen an der Grenze zwischen zwei verschiedenen Phasen, also

„Phasengrenzpotentiale“ oder „Galvanispannungen“, von Bedeutung sein.

Grenzen zwei verschiedene Metalle (A und B) aneinander, so folgt für die Gleichgewichtspotentialdifferenz:

$$\mathfrak{F}(\varphi_A - \varphi_B) = (\mu_{el})_A - (\mu_{el})_B \,. \tag{46}$$

Hierin ist $(\mu_{el})_A$ bzw. $(\mu_{el})_B$ das chemische Potential der Elektronen im metallischen Leiter A bzw. B und φ_A bzw. φ_B das elektrische Potential im Inneren des Leiters A bzw. B.

Beim Gleichgewicht einer Elektrode mit einer angrenzenden Elektrolytlösung bezüglich einer Ionenart i (für welche die Elektrode reversibel ist) müssen wir von der Bedingung für das heterogene chemische Gleichgewicht zwischen den solvatisierten Ionen in der Lösung, den unsolvatisierten Ionen in der Elektrode und den Lösungsmittelmolekeln in der Lösung ausgehen. Dann ergibt sich für die Gleichgewichtspotentialdifferenz („Elektrodenpotential“):

$$\mathfrak{F}(\varphi - \varphi_A) = \frac{(\mu_i)_A - \mu_i + N_i\,\mu_1}{z_i} \,. \tag{47}$$

Hierin ist μ_i das chemische Potential der solvatisierten Ionen der Sorte i in der Lösung, $(\mu_i)_A$ dasjenige der unsolvatisierten Ionen der Sorte i in der Elektrode, μ_1 dasjenige des Lösungsmittels [vgl. Gl. (31a)], N_i die Solvatationszahl des Ions i, φ das elektrische Potential im Innern der Lösung und φ_A dasjenige im Inneren der Elektrode.

Bei einer Elektrode *erster Art*, z. B.

$$Ag \mid AgNO_3 \text{ (aq.)}$$

oder

$$H_2(Pt) \mid HCl \text{ (aq.)},$$

können wir an Stelle von $(\mu_i)_A$ das chemische Potential μ_a einer neutralen Atomart a in der Elektrode (z. B. Ag oder H) einführen:

$$\mu_a = (\mu_i)_A + z_i(\mu_{el})_A \,. \tag{47a}$$

Im Falle einer Gaselektrode, wie $H_2(Pt)$ oder $Cl_2(Pt)$, wird man noch die Beziehung zwischen dem chemischen Potential μ_{a_2} der zweiatomigen Molekeln in der Gasphase und demjenigen der Atome in der Elektrode berücksichtigen:

$$\mu_{a_2} = 2\mu_a \,. \tag{48}$$

Aus Gl. (47) und (47a) folgt:

$$\mathfrak{F}(\varphi - \varphi_A) = \frac{\mu_a - \mu_i + N_i \mu_1}{z_i} - (\mu_{el})_A \,, \tag{49}$$

wobei gegebenenfalls Gl. (48) zu beachten ist.

Auch auf eine Elektrode *zweiter Art* kann Gl. (49) angewandt werden. Wir müssen dann den Phasenindex A auf die rein metallische Phase der Elektrode beziehen und unter μ_a eine bestimmte Linearkombination von chemischen Potentialen der Elektrodensubstanzen verstehen.

Wir machen uns dies am Beispiel der Silber-Silberchlorid-Elektrode klar. Eine solche Elektrode nebst einer angrenzenden wäßrigen Elektrolytlösung kann durch folgendes Schema dargestellt werden:

$$Ag \mid AgCl \mid MCl\,(\text{aq.})\,.$$

Wenn wir die metallische bzw. nichtmetallische Phase durch den hochgestellten Index ^{Ag} bzw. ^{AgCl} bezeichnen, gelten für die beiden Phasengrenzen folgende Gleichgewichtsbedingungen (bei Berücksichtigung der Hydratation der Chlorionen in der Lösung):

$$\mu_{Ag+}^{Ag} + z_{Ag+}\,\mathfrak{F}\varphi^{Ag} = \mu_{Ag+}^{AgCl} + z_{Ag+}\,\mathfrak{F}\varphi^{AgCl}$$
$$\mu_{Cl-}^{AgCl} + z_{Cl-}\,\mathfrak{F}\varphi^{AgCl} = \mu_{Cl-} + z_{Cl-}\,\mathfrak{F}\varphi - N_{Cl-}\,\mu_{H_2O}\,,$$

wobei wir die Symbole ohne oberen Index auf die Lösung beziehen. Mit Hilfe der Beziehungen

$$\mu_{Ag}^{Ag} = \mu_{Ag+}^{Ag} + \mu_{el}^{Ag}\,, \quad \mu_{AgCl}^{AgCl} = \mu_{Ag+}^{AgCl} + \mu_{Cl-}^{AgCl}\,, \quad z_{Ag+} = 1\,, \quad z_{Cl-} = -1$$

erhalten wir hieraus:

$$\mathfrak{F}(\varphi - \varphi\ \ ) = \mu_{Ag}^{Ag} - \mu_{AgCl}^{AgCl} - \mu_{el}^{Ag} + \mu_{Cl-} - N_{Cl-}\,\mu_{H_2O}\,.$$

Diese Beziehung können wir in der Form schreiben:

$$\mathfrak{F}(\varphi - \varphi^{Ag}) = \frac{-\mu_{Ag} + \mu_{AgCl} - \mu_{Cl-} + N_{Cl-}\,\mu_{H_2O}}{z_{Cl-}} - (\mu_{el})_{Ag}\,. \tag{50}$$

Gl. (50) stimmt formal mit Gl. (49) überein, wenn wir $\mu_a = \mu_{AgCl} - \mu_{Ag}$ setzen und die Phase A mit der Ag-Phase identifizieren.

9. Thermoketten (Allgemeines)

Eine Thermokette ist eine galvanische Kette, bei der zwei Elektroden derselben Art (Index A) in eine Elektrolytlösung[17] bei zwei

[17] An die Stelle der Elektrolytlösung kann auch ein festes oder geschmolzenes Salz treten. Näheres hierüber findet sich bei HOLTAN[12]. Vgl. auch H. HOLTAN JR., Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wet. Amsterdam (B) **56** (1953) 498.

verschiedenen Temperaturen tauchen. Der Druck ist überall gleich. Die beiden Elektrodenableitungen (Metalldrähte), die von derselben Art sind und zwischen denen die EMK, d. h. die Potentialdifferenz der Kette bei verschwindender Stromstärke, gemessen wird, bezeichnen wir als „Endphasen" (Index B). Dann können wir das allgemeine Phasenschema einer Thermokette wie folgt angeben:

		I		II	III		IV	
	Endphase (B)	Elektrode (A)		Lösung		Elektrode (A)	Endphase (B)	
Potential:	φ_B	φ_A		φ	φ'	φ_A'	φ_B'	φ_B''
Temperatur:	T	T		T	$T+\Delta T$	$T+\Delta T$		T

(51)

Innerhalb der Lösung und der rechten Endphase herrschen Potential- und Temperaturgradienten. Auch treten in der Lösung im allgemeinsten Falle noch Konzentrationsgradienten auf.

Für die meßbare EMK der Kette (51) gilt:

$$\Delta\varphi = \varphi_B'' - \varphi_B = (\varphi_A - \varphi_B) + (\varphi - \varphi_A) + (\varphi' - \varphi) + (\varphi_A' - \varphi') + (\varphi_B' - \varphi_A') + (\varphi_B'' - \varphi_B'). \tag{52}$$

Wir berechnen nun die einzelnen (nicht meßbaren) Terme der rechten Seite von Gl. (52) unter der Voraussetzung, daß an den vier Phasengrenzen (I, II, III, IV) lokales elektrochemisches Gleichgewicht bezüglich der Elektronen (Index el) bzw. der Ionen (Index i), für welche die Elektroden reversibel sind, herrscht, so daß die Gleichgewichtsbedingung (46) bzw. (49) anwendbar ist.

Für den ersten bzw. fünften Term der rechten Seite von Gl. (52) erhalten wir aus Gl. (46):

$$\mathfrak{F}(\varphi_A - \varphi_B) = (\mu_{el})_A - (\mu_{el})_B \text{ (Temperatur } T),$$
$$\mathfrak{F}(\varphi_B' - \varphi_A') = (\mu_{el})_B - (\mu_{el})_A \text{ (Temperatur } T + \Delta T).$$

Wir benutzen die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \mu_{el}}{\partial T}\right)_P = -S_{el} \text{ (S_{el} = partielle molare Entropie der Elektronen)}$$

und setzen eine Reihenentwicklung an:

$$\mathfrak{F}[(\varphi_A - \varphi_B) + (\varphi_B' - \varphi_A')] = [(S_{el})_A - (S_{el})_B]\,\Delta T. \tag{53}$$

Höhere Terme (mit ΔT^2 usw.) brauchen wir nicht mitzuschreiben, weil wir in der Endformel zur Grenze $\Delta T \to 0$ übergehen werden (vgl. unten).

Für den zweiten bzw. vierten Term der rechten Seite von Gl. (52) finden wir aus Gl. (49):

$$\mathfrak{F}(\varphi - \varphi_A) = \frac{\mu_a - \mu_i + N_i \mu_1}{z_i} - (\mu_{el})_A \text{ (Temperatur } T),$$

$$\mathfrak{F}(\varphi_A' - \varphi') = -\frac{\mu_a - \mu_i + N_i \mu_1}{z_i} + (\mu_{el})_A \text{ (Temperatur } T + \Delta T),$$

wobei im allgemeinsten Falle bei der Temperatur T eine andere Zusammensetzung der Elektrolytlösung vorliegt als bei der Temperatur $T + \Delta T$. Als unabhängige makroskopische Konzentrationsvariable betrachten wir die Molaritäten m_k der verschiedenen Elektrolyte, aus denen wir die Lösung herstellen können. Der Index m_l möge bedeuten, daß alle m_k außer der herausgegriffenen Variablen konstant zu halten sind. Ferner bezeichnen wir mit $\bar{S}_a$ eine bestimmte Linearkombination von molaren Entropien der Elektrodensubstanzen (vgl. oben), mit S_i die partielle molare Entropie der solvatisierten Ionenart i in der Lösung und mit S_1 die partielle molare Entropie des Lösungsmittels. Dann gilt:

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_a, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, m_k} = -S_i, \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{P, m_k} = -S_1,$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial m_k}\right)_{T, P, m_l} \equiv \mu_{ik}', \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_k}\right)_{T, P, m_l} \equiv \mu_{1k}'.$$

Wenn die Molaritäten an der Phasengrenze II (Temperatur T) die Werte m_k und an der Phasengrenze III (Temperatur $T + \Delta T$) die Werte $m_k + \Delta m_k$ haben, so folgt:

$$\mathfrak{F}[(\varphi - \varphi_A) + (\varphi_A' - \varphi')] = \left[\frac{\bar{S}_a - S_i + N_i S_1}{z_i} - (S_{el})_A\right] \Delta T$$
$$+ \sum_k \frac{\mu_{ik}' - N_i \mu_{1k}'}{z_i} \Delta m_k. \tag{54}$$

Auch hier haben wir alle höheren Glieder der Reihenentwicklung (mit ΔT^2, $\Delta T \, \Delta m_k$, Δm_k^2 usw.) weggelassen.

Der dritte Term der rechten Seite von Gl. (52), das „Thermodiffusionspotential" in der Lösung, ergibt sich aus Gl. (21):

$$\mathfrak{F}(\varphi' - \varphi) = -\sum_j \sum_k \frac{t_j \mu_{jk}'}{z_j} \Delta m_k - \sum_j \frac{t_j Q_j^*}{z_j T} \Delta T. \tag{55}$$

Dabei sind die Summen mit dem Index j über alle Ionenarten in der Lösung zu erstrecken. Das Symbol μ_{jk}' hat analoge Bedeutung wie μ_{ik}' in Gl. (54). Bezüglich des Abbruchs der Reihenentwicklung gelten

die gleichen Bemerkungen, die wir bei Gl. (53) und (54) gemacht haben.

Für den letzten Term der rechten Seite von Gl. (52), das „Thermodiffusionspotential" im Metall B, folgt schließlich aus Gl. (23):

$$\mathfrak{F}\,(\varphi_B'' - \varphi_B') = -\frac{(Q_{el}^*)_B}{T}\,\Delta T. \tag{56}$$

Auch hier wurde die Reihe nach dem linearen Gliede abgebrochen. Das negative Vorzeichen in Gl. (56) gegenüber Gl. (23) erklärt sich dadurch, daß der Wert φ_B' bzw. φ_B'' des elektrischen Potentials der Temperatur $T + \Delta T$ bzw. T entspricht.

Die meßbare EMK der Kette, d. h. die Größe $\Delta\varphi$ in Gl. (52), erhält man durch Addition der verschiedenen Potentialdifferenzen in Gl. (53) bis (56). Die Formeln, die sämtlich einem Reihenabbruch nach dem linearen Term entsprechen, werden exakt, wenn man folgenden Grenzübergang betrachtet:

$$\lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \equiv \frac{d\varphi}{dT}, \qquad \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta m_k}{\Delta T} \equiv \frac{d m_k}{dT}. \tag{57}$$

In Analogie zu der Bezeichnungsweise bei Thermoelementen nennen wir $d\varphi/dT$ die „Thermokraft" der Thermokette. Wie man aus dem Phasenschema (51) und Gl. (52) erkennt, bedeutet ein positiver Wert von $d\varphi/dT$, daß diejenige Endphase der positive Pol ist, die an die Elektrode mit der höheren Temperatur anschließt.

Aus Gl. (52) bis (57) ergibt sich der *allgemeine Ausdruck für die Thermokraft der Kette* (51):

$$\mathfrak{F}\,\frac{d\varphi}{dT} = \sum_k \left(\frac{\mu_{ik}' - N_i\,\mu_{1k}'}{z_i} - \sum_j \frac{t_j\,\mu_{jk}'}{z_j}\right)\frac{d m_k}{dT} + \frac{\bar{S}_a - S_i + N_i S_1}{z_i} - (S_{el})_B - \frac{(Q_{el}^*)_B}{T}$$
$$- \sum_j \frac{t_j\,Q_j^*}{z_j\,T}. \tag{58}$$

Diese Beziehung werden wir im folgenden für verschiedene Spezialfälle diskutieren*.

10. Thermoketten mit einem binären Elektrolyten

Die Lösung in der Thermokette (51) enthalte einen einzigen binären Elektrolyten, dessen Molarität m wir als Konzentrations-

* Der Index i bezeichnet diejenige Ionenart, für welche die Elektroden reversibel sind. Die Summen mit dem Index j sind über alle Ionenarten in der Lösung und diejenige mit dem Index k über alle Elektrolyte zu erstrecken.

variable wählen. Dann ergibt sich bei Beachtung von Gl. (32), (35) und (44) aus Gl. (58):

$$\mathfrak{F}\frac{d\varphi}{dT} = \pm \frac{\mu_2'}{\nu_+\nu_- q}\left[(1-t_i)(1-N M_1 m) + \nu_i N_i M_1 m\right]\frac{dm}{dT} + \frac{\bar{S}_a}{z_i} + \frac{N_i}{z_i} S_1$$
$$- \frac{S_i}{z_i} - (S_{el})_B - \frac{(Q_{el}^*)_B}{T} - \frac{1}{T}\left(\frac{t_+}{z_+} Q_+^* + \frac{t_-}{z_-} Q_-^*\right). \qquad (59)$$

Hierin gilt das positive bzw. negative Vorzeichen, wenn sich der Index i auf das Kation (+) bzw. auf das Anion (—) bezieht. Diese Gleichung geht bei Vernachlässigung der Solvatation ($N = 0$, $N_i = 0$) in eine schon früher[13] angegebene und diskutierte Beziehung über[18]. Die Formel von EASTMAN[8] ist ein Spezialfall von Gl. (59) mit folgenden (z. T. willkürlichen) Vereinfachungen: $dm/dT = 0$, $N_i = 0$, $(S_{el})_B = 0$, $(Q_{el}^*)_B = 0$, $z_+ = -z_- = 1$.

Man kann Gl. (59) auf eine einfachere und für die Auswertungen von Messungen zweckmäßigere Gestalt bringen, wenn man mit Gl. (18) die „Überführungsentropien" S_{el}^*, S_+^*, S_-^* der Elektronen im metallischen Leiter bzw. der Kationen und Anionen in der Lösung sowie mit Hilfe von Gl. (31b) und (32) die partielle molare Entropie des Elektrolyten

$$S_2 = -\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{P,m} = \nu_+\nu_- q\left(\frac{S_+}{z_+} - \frac{S_-}{z_-}\right) - (\nu_+ N_+ + \nu_- N_-) S_1 \qquad (59a)$$

einführt. Dann folgt aus Gl. (59) bei Berücksichtigung der Identität Gl. (20):

$$\mathfrak{F}\frac{d\varphi}{dT} = \pm \frac{\mu_2'}{\nu_+\nu_- q}\left[(1-t_i)(1-N M_1 m) + \nu_i N_i M_1 m\right]\frac{dm}{dT} + \frac{\bar{S}_a}{z_i} \mp \frac{(1-t_i) S_2}{\nu_+\nu_- q}$$
$$+ \left(\frac{t_+}{z_+} N_+ + \frac{t_-}{z_-} N_-\right) S_1 - \left[(S_{el}^*)_B + \frac{t_+}{z_+} S_+^* + \frac{t_-}{z_-} S_-^*\right]. \qquad (60)$$

Dabei gilt das obere bzw. untere Vorzeichen, wenn das Ion i das Kation (+) bzw. das Anion (—) ist[19].

---

[18] Der Ausdruck in eckigen Klammern in Gl. (59) wird streng gleich $(1 - t_i)$, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: $\nu_+ = \nu_-$, $N_+ = N_-$, $t_+ = t_-$ $(= 0{,}5)$.

[19] Die von HOLTAN zunächst[12] angegebenen Gleichungen enthalten den Koeffizienten von dm_k/dT in Gl. (58) bzw. von dm/dT in Gl. (60) in unrichtiger Form. Die später[20] abgeleiteten Formeln sind wegen ihrer impliziten Schreibweise im Vergleich zu Gl. (58) bzw. (60) unübersichtlich. Bei der Anwendung auf spezielle Thermoketten im Falle $dm/dT = 0$ gelangt jedoch HOLTAN[21] stets zu denselben Ergebnissen wie wir bei Benutzung von Gl. (60).

[20] H. HOLTAN JR., P. MAZUR und S. R. DE GROOT, Physica **29** (1953) 1109.

[21] H. HOLTAN JR., Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wet. Amsterdam (B) **56** (1953) 510.

Der Anfangswert der Thermokraft einer Thermokette mit homogener Elektrolytlösung ergibt sich aus Gl. (59) oder (60) mit $dm/dT = 0$.

Der Fall $dm/dT \neq 0$ kommt in Frage, wenn entweder von vornherein — wie bei einer Konzentrationskette — ein Konzentrationsgefälle vorhanden ist oder wenn eine anfänglich homogene Lösung infolge des SORET-Effektes Konzentrationsgradienten ausbildet. In jedem Falle tritt nach genügend langer Zeit bei vorgegebener Temperaturverteilung in der Thermokette ein stationärer Zustand ein, der durch zeitlich konstante Konzentrationsverteilung in der Lösung — entsprechend dem stationären SORET-Effekt — und einen konstanten Wert der EMK der Kette gekennzeichnet ist*.

Für die Thermokraft im stationären Zustand (Index „stat.") leiten wir aus Gl. (18), (20), (32), (36a), (40), (59) und (59a) ab:

$$\begin{aligned}\tilde{\vartheta}\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{stat} &= \frac{\bar{S}_a}{z_i} + \frac{N_i}{z_i} S_1 - (S_{el})_B - \frac{(Q_{el}{}^*)_B}{T} - \frac{S_i}{z_i} - \frac{Q_i{}^*}{z_i T} \\ &\mp \frac{1}{T}\left(\frac{Q_+{}^*}{z_+} - \frac{Q_-{}^*}{z_-}\right) \frac{\nu_i N_i M_1 m}{1 - N M_1 m} = \frac{\bar{S}_a}{z_i} + \frac{N_i}{z_i} S_1 - (S_{el}{}^*)_B - \frac{S_i{}^*}{z_i} \\ &\mp \left(\frac{S_+{}^*}{z_+} - \frac{S_-{}^*}{z_-} - \frac{S_2 + N S_1}{\nu_+ \nu_- q}\right) \frac{\nu_i N_i M_1 m}{1 - N M_1 m}. \end{aligned} \tag{61}$$

Bei Vernachlässigung der Solvatation ($N = 0$, $N_i = 0$) geht diese Beziehung in eine früher vom Verfasser[13] aufgestellte und dann von CHANU[22] auf experimentelle Daten angewandte Formel über.

11. Zusammenhänge zwischen direkt meßbaren Größen

Wir betrachten eine Thermokette mit einem einzigen binären Elektrolyten (Index „hom."), deren Elektrolytlösung homogen ist ($dm/dT = 0$), und eine zweite Thermokette (Index „inhom."), in der Konzentrationsgradienten innerhalb der Elektrolytlösung auftreten ($dm/dT \neq 0$), die aber sonst mit der ersten Kette identisch ist (auch hinsichtlich der mittleren Konzentration des Elektrolyten). Dann gilt gemäß Gl. (59) oder (60) für die Differenz der Thermokräfte der beiden Ketten:

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{inhom} - \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{hom} = \pm \frac{\mu_2'}{\nu_+ \nu_- q \tilde{\vartheta}} \left[(1 - t_i)(1 - N M_1 m) + \nu_i N_i M_1 m\right] \frac{dm}{dT}. \tag{62}$$

---

* Vgl. die sorgfältigen Untersuchungen über den Zeiteffekt von J. N. AGAR und W. G. BRECK, Trans. Faraday Soc. **53** (1957) 167, 179.

[22] J. CHANU, C. R. Acad. Sci. [Paris] **243** (1956) 239.

Hier stehen sowohl auf der linken als auch auf der rechten Seite direkt meßbare Größen. Bei Vernachlässigung der Solvatation geht Gl. (62) in eine bereits früher[13] abgeleitete Formel über, die CHAPMAN und TYRRELL[23] experimentell verifiziert haben.

Hat sich in der mit dem Index „inhom." bezeichneten Kette der stationäre Zustand (Index „stat.") ausgebildet, so können wir an Stelle von Gl. (62) mit Hilfe von Gl. (40) und (41) schreiben:

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{stat} - \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{hom} = \pm \frac{m\mu_2' s}{\nu_+ \nu_- q \mathfrak{F}} \left[(1-t_i)(1-NM_1 m) + \nu_i N_i M_1 m\right]$$
$$= \mp \frac{(1-t_i)(\nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^*)}{\nu_+ \nu_- q \mathfrak{F} T} \left[1 + \frac{\nu_i N_i M_1 m}{(1-t_i)(1-NM_1 m)}\right]. \qquad (63)$$

Diese Gleichung gestattet die Ermittlung des SORET-Koeffizienten s oder einer Linearkombination der Überführungswärmen $(\nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^*)$ aus EMK-Messungen an Thermoketten.

12. Beziehungen zwischen Thermoketten und Konzentrationsketten

Die Differenz der EMK-Werte $(\Delta\varphi)$ der beiden in Gl. (62) betrachteten Thermoketten ergibt sich durch Integration von m bis $m + \Delta m$ bei Beachtung von Gl. (34b):

$$(\Delta\varphi)_{inhom} - (\Delta\varphi)_{hom} = \pm \int_m^{m+\Delta m} \frac{(1-t_i)(1-NM_1 m) + \nu_i N_i M_1 m}{\nu_+ \nu_- q \mathfrak{F}} (d\mu_2)_{T,P}. \qquad (64)$$

Bei Vernachlässigung der Solvatation ($N = 0$, $N_i = 0$) ist sofort ersichtlich, daß Gl. (64) mit der Formel[15] für die EMK einer „Konzentrationskette mit Überführung" identisch ist. Wir werden im folgenden zeigen, daß auch bei Berücksichtigung der Solvatation Gl. (64) der EMK einer Konzentrationskette mit Überführung entspricht.

Wir schreiben als Phasenschema einer isothermen Konzentrationskette mit Überführung:

Elektrode (A)	Lösung		Elektrode (A)	
φ_A	φ	φ'	φ_A'	(65)
	m	$m + \Delta m$		

Für die meßbare EMK dieser Kette gilt:

$$\Delta\varphi = \varphi_A' - \varphi_A = (\varphi - \varphi_A) + (\varphi' - \varphi) + (\varphi_A' - \varphi'). \qquad (66)$$

[23] J. CHAPMAN und H. J. V. TYRRELL, Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 1218.

Der erste bzw. dritte Term auf der rechten Seite ergibt sich aus der elektrochemischen Gleichgewichtsbedingung Gl. (47):

$$\varphi - \varphi_A = \frac{(\mu_i)_A - \mu_i + N_i \mu_1}{z_i \mathfrak{F}} \text{ (Konzentration } m),$$

$$\varphi_A' - \varphi' = -\frac{(\mu_i)_A - \mu_i + N_i \mu_1}{z_i \mathfrak{F}} \text{ (Konzentration } m + \Delta m).$$

Hierin sind die beiden Werte von $(\mu_i)_A$ identisch, weil beide Elektroden gleicher Art sind, während μ_i und μ_1 wegen ihrer Konzentrationsabhängigkeit in den beiden Gleichungen verschiedene Werte haben. Wir können demnach schreiben:

$$(\varphi - \varphi_A) + (\varphi_A' - \varphi') = \frac{1}{z_i \mathfrak{F}} \int_m^{m+\Delta m} d(\mu_i - N_i \mu_1).$$

Die Potentialdifferenz $\varphi' - \varphi$, also der zweite Term in Gl. (66), stellt ein „Diffusionspotential" dar, das sich aus Gl. (45) durch Integration bei verschwindendem Temperaturgradienten ableiten läßt [vgl. Gl. (25) und (34b)]:

$$\varphi' - \varphi = -\frac{1}{z_i \mathfrak{F}} \int_m^{m+\Delta m} d\mu_i \pm \int_m^{m+\Delta m} \frac{1 - t_i}{\nu_+ \nu_- q \mathfrak{F}} (1 - N M_1 m)\, d\mu_2 .$$

Mit Hilfe der beiden letzten Gleichungen ergibt sich aus Gl. (66) bei Beachtung von Gl. (32) und (35) für die EMK der Kette (65):

$$\Delta\varphi = \pm \int_m^{m+\Delta m} \frac{d\mu_2}{\nu_+ \nu_- q \mathfrak{F}} [(1 - t_i)(1 - N M_1 m) + \nu_i N_i M_1 m], \quad (67)$$

in Übereinstimmung mit Gl. (64). Damit ist der oben behauptete Zusammenhang zwischen den EMK-Werten von Thermoketten und denjenigen von Konzentrationsketten allgemein bewiesen.

Bei Berücksichtigung der Solvatation ändert sich auch der Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten. Wir betrachten, wie in Gl. (67), die Lösung eines einzigen binären Elektrolyten, der vollständig dissoziiert ist. Dann gelten gemäß Gl. (6a) und (7a) für die isotherme Diffusion die phänomenologischen Ansätze:

$$\vec{J}_+ = -\alpha_{11} (\operatorname{grad} \mu_+ + z_+ \mathfrak{F} \operatorname{grad} \varphi) - \alpha_{12} (\operatorname{grad} \mu_- + z_- \mathfrak{F} \operatorname{grad} \varphi),$$

$$\vec{J}_- = -\alpha_{21} (\operatorname{grad} \mu_+ + z_+ \mathfrak{F} \operatorname{grad} \varphi) - \alpha_{22} (\operatorname{grad} \mu_- + z_- \mathfrak{F} \operatorname{grad} \varphi),$$

worin die Gradienten der chemischen Potentiale bei konstanten Werten von T und P zu bilden sind. Aus Gl. (3) und (19) ergibt sich mit Hilfe der Elektroneutralitätsbedingung ($z_+c_+ + z_-c_- = 0$):

$$\vec{v}_+ = \vec{v}_- \equiv \vec{v}_2 .$$

Wir definieren ferner

(Komponente 1 = Lösungsmittel, Komponente 2 = Elektrolyt):

$$\vec{v}_1 \equiv \vec{v}_L , \quad \vec{J}_2 \equiv c_2 (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) ,$$

worin c_2 die molare Volumenkonzentration des Elektrolyten ist. Damit folgt wegen $c_+ = \nu_+ c_2$, $c_- = \nu_- c_2$ [vgl. Gl. (30a)] aus Gl. (3):

$$(\nu_+ + \nu_-)\vec{J}_2 = \vec{J}_+ + \vec{J}_- .$$

Mit Hilfe von Gl. (19) eliminieren wir in den obigen phänomenologischen Ansätzen den Ausdruck grad φ und erhalten bei Beachtung von Gl. (32) und (36) nach einigen Umrechnungen:

$$\vec{J}_2 = -\frac{(\alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}\alpha_{21})\, q^2 (1 - N M_1 m)}{z_+^2 \alpha_{11} + z_+ z_- (\alpha_{12} + \alpha_{21}) + z_-^2 \alpha_{22}} \operatorname{grad} \mu_2 .$$

Nun ist der meßbare Diffusionskoeffizient D wie folgt definiert*:

$$c_2 (\vec{v}_2 - \vec{w}) = -D \operatorname{grad} c_2$$

mit

$$\vec{w} \equiv c_1 V_1 \vec{v}_1 + c_2 V_2 \vec{v}_2 .$$

Hierbei ist c_i die molare Volumenkonzentration und V_i das partielle Molvolumen der Komponente i. Es gilt:

$$c_1 V_1 + c_2 V_2 = 1 .$$

Demnach ergibt sich:

$$c_2 (\vec{v}_2 - \vec{w}) = c_1 V_1 c_2 (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) = c_1 V_1 \vec{J}_2 ,$$

woraus folgt:

$$\vec{J}_2 = -\frac{D}{c_1 V_1} \operatorname{grad} c_2 .$$

Mit den Zusammenhängen

$$\operatorname{grad} \mu_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\right)_{T,P} \operatorname{grad} c_2 ,$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} \quad [\text{Gl. (8a)}]$$

finden wir schließlich den allgemeinen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{(\alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}^2)\, q^2 (1 - N M_1 m)(1 - c_2 V_2)}{z_+^2 \alpha_{11} + 2 z_+ z_- \alpha_{12} + z_-^2 \alpha_{22}} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\right)_{T,P} .$$

* Vgl. R. Haase, Kolloid-Z. **147**, 141 (1956).

Diese Beziehung geht bei verdünnten Lösungen ($N M_1 m \ll 1$, $c_2 V_2 \ll 1$) in eine bereits früher [15] angegebene Formel über. Für die phänomenologischen Koeffizienten α_{11}, α_{12}, α_{22}, ergibt sich aus dem positiv-definiten Charakter der lokalen Entropieerzeugung [vgl. Gl. (2)]:

$$\alpha_{11} > 0,\ \alpha_{22} > 0,\ \alpha_{11}\,\alpha_{22} - \alpha_{12}^2 > 0\,.$$

Ferner gilt:

$$1 - N M_1 m = 1 - \frac{N n_2}{n_1} > 0\,,$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\right)_{T,\,P} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,P} \frac{\bar{V}^2}{V_1}\,,$$

$$x_i \equiv \frac{n_i}{n_1 + n_2}\,,\quad c_i \equiv \frac{n_i}{V}\ (i = 1{,}2),\qquad \bar{V} \equiv \frac{V}{n_1 + n_2}\quad (V = \text{Volumen}).$$

Demnach erhalten wir:

$$(1 - c_2 V_2)\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\right)_{T,\,P} = \bar{V} x_1 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,P}\,.$$

Daraus ist ersichtlich, daß D stets dasselbe Vorzeichen wie $(\partial \mu_2/\partial x_2)_{T,\,P}$ hat, also für jede stabile Lösung positiv ist.

13. Beispiele für Thermoketten

Wir werden uns bei den Beispielen auf Thermoketten beschränken, die einen einzigen binären Elektrolyten in einer homogenen Lösung enthalten. Demgemäß gilt Gl. (59) oder (60) mit $dm/dT = 0$:

$$\mathfrak{F}\,\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{z_i}\,[\bar{S}_a - (S_i - N_i\,S_1)] - (S_{el}{}^*)_B - \frac{1}{T}\left(\frac{t_+}{z_+}\,Q_+{}^* + \frac{t_-}{z_-}\,Q_-{}^*\right) \tag{68a}$$

oder

$$\mathfrak{F}\,\frac{d\varphi}{dT} = \frac{\bar{S}_a}{z_i} \mp \frac{(1 - t_i)\,S_2}{\nu_+ \nu_- q} + \left(\frac{t_+}{z_+}\,N_+ + \frac{t_-}{z_-}\,N_-\right) S_1 - (S_{el}{}^*)_B$$
$$- \left(\frac{t_+}{z_+}\,S_+{}^* + \frac{t_-}{z_-}\,S_-{}^*\right). \tag{68b}$$

Dabei wurde in Gl. (68a) die Beziehung (18) für die Elektronen benutzt.

Als erstes Beispiel betrachten wir die Thermokette

$$\underset{T}{|}\ Cu\ \underset{T}{|}\ Ag\ \underset{T}{|}\ Ag\,NO_3\ (\text{aq.})\ \underset{T+\Delta T}{|}\ Ag\ \underset{T+\Delta T}{|}\ Cu\ \underset{T}{|} \tag{69}$$

Für die Thermokraft dieser Kette ergibt sich aus Gl. (68) bei Beachtung der Definition von $\bar{S}_a$ (vgl. Abschnitt 8)[25]:

[25] Die aus experimentellen Gründen notwendige Einschaltung eines Platindrahtes zwischen Elektrode (Ag) und Endphase (Cu) ändert nichts an der EMK der Kette, da die Kombination $Cu \mid Pt \mid Ag$ dieselbe Gleichgewichtspotentialdifferenz wie die Kombination $Cu \mid Ag$ aufweist.

$$\mathfrak{F}\frac{d\varphi}{dT} = \bar{S}_{Ag} - (S_{Ag^+} - N_{Ag^+} S_{H_2O}) - (S_{el}^*)_{Cu} - \frac{1}{T}(t_{Ag^+} Q_{Ag^+}^* - t_{NO_3^-} Q_{NO_3^-}^*) \qquad (70a)$$

oder

$$\mathfrak{F}\frac{d\varphi}{dT} = \bar{S}_{Ag} - t_{NO_3^-} S_{AgNO_3} + (t_{Ag^+} N_{Ag^+} - t_{NO_3^-} N_{NO_3^-}) S_{H_2O} - (S_{el}^*)_{Cu} - (t_{Ag^+} S_{Ag^+}^* - t_{NO_3^-} S_{NO_3^-}^*) . \qquad (70b)$$

Als zweites Beispiel behandeln wir die Thermokette

$$\begin{array}{ccccccccccc} | & Cu & | & H_2(Pt) & | & HCl\,(\text{aq.}) & | & H_2(Pt) & | & Cu & | \\ T & & T & & T & & T+\Delta T & & T+\Delta T & & T \end{array} \qquad (71)$$

Berücksichtigen wir Gl. (48), so folgt für die Thermokraft dieser Kette aus Gl. (68):

$$\mathfrak{F}\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{2}\bar{S}_{H_2} - (S_{H^+} - N_{H^+} S_{H_2O}) - (S_{el}^*)_{Cu} - \frac{1}{T}(t_{H^+} Q_{H^+}^* - t_{Cl^-} Q_{Cl^-}^*) \qquad (72a)$$

oder

$$\mathfrak{F}\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{2}\bar{S}_{H_2} - t_{Cl^-} S_{HCl} + (t_{H^+} N_{H^+} - t_{Cl^-} N_{Cl^-}) S_{H_2O} - (S_{el}^*)_{Cu} - (t_{H^+} S_{H^+}^* - t_{Cl^-} S_{Cl^-}^*) . \qquad (72b)$$

Als drittes Beispiel betrachten wir die Thermokette

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} | & Cu & | & Ag & | & AgCl & | & MCl\,(\text{aq.}) & | & AgCl & | & Ag & | & Cu & | \\ T & & T & & T & & T & & T+\Delta T & & T+\Delta T & & T+\Delta T & & T \end{array} \qquad (73)$$

Hierin bedeutet MCl ein einwertiges Chlorid (HCl, KCl, NH_4Cl usw.). Für die Thermokraft dieser Kette finden wir aus Gl. (68) bei Beachtung der Definition von $\bar{S}_a$ (vgl. Abschnitt 8):

$$\mathfrak{F}\frac{d\varphi}{dT} = \bar{S}_{Ag} - \bar{S}_{AgCl} + (S_{Cl^-} - N_{Cl^-} S_{H_2O}) - (S_{el}^*)_{Cu} - \frac{1}{T}(t_{M^+} Q_{M^+}^* - t_{Cl^-} Q_{Cl^-}^*) \qquad (74a)$$

oder

$$\mathfrak{F}\frac{d\varphi}{dT} = \bar{S}_{Ag} - \bar{S}_{AgCl} + t_{M^+} S_{MCl} + (t_{M^+} N_{M^+} - t_{Cl^-} N_{Cl^-}) S_{H_2O} - (S_{el}^*)_{Cu} - (t_{M^+} S_{M^+}^* - t_{Cl^-} S_{Cl^-}^*) . \qquad (74b)$$

Wir wollen schließlich am Beispiel der Ketten (71) und (73) eine Beziehung zwischen Thermoketten und isothermen Ketten ableiten. Ein solcher Zusammenhang wurde schon vor längerer Zeit von REINHOLD[26] bei festen Salzen nachgewiesen und vor kurzem von HOLTAN[12, 27] allgemein theoretisch begründet. Auch ist der genannte Zusammenhang inzwischen an Hand von experimentellen Daten bei Elektrolytlösungen verifiziert worden[28, 29].

Wir bilden die Differenz zwischen der Thermokraft der Thermokette (71) und derjenigen der Thermokette (73), wobei wir als Elektrolyt in (73) *HCl* voraussetzen, und zwar in derselben Konzentration und bei derselben mittleren Temperatur wie in (71). Dann ergibt sich aus Gl. (72b) und (74b), wenn wir die Kette (71) bzw. (73) mit dem Index I bzw. II bezeichnen und Gl. (20) berücksichtigen:

$$\mathfrak{F}\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{\mathrm{I}} - \mathfrak{F}\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{\mathrm{II}} = \frac{1}{2}\,\bar{S}_{H_2} + \bar{S}_{AgCl} - \bar{S}_{Ag} - S_{HCl}\,. \tag{75}$$

Wir betrachten nun die isotherme Kette

$$H_2\,(Pt) \mid HCl\,(\mathrm{aq.}) \mid Ag\,Cl \mid Ag \tag{76}$$

bei derselben Elektrolytkonzentration und derselben Temperatur wie die beiden Thermoketten. Für den Temperaturkoeffizienten der EMK (Φ) dieser reversiblen galvanischen Kette gilt nach der klassischen Thermodynamik[15]:

$$\mathfrak{F}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{2}\,\bar{S}_{H_2} + \bar{S}_{AgCl} - S_{HCl} - \bar{S}_{Ag}\,. \tag{77}$$

Durch Vergleich von Gl. (75) mit Gl. (77) folgt:

$$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{\mathrm{I}} - \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{\mathrm{II}} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P\,. \tag{78}$$

Die Differenz der Thermokräfte der Thermoketten (71) und (73) mit *HCl* als Elektrolyt ist also gleich dem Temperaturkoeffizienten der EMK der isothermen Kette (76).

Es sei darauf hingewiesen, daß wir bei beiden Thermoketten den Temperaturgradienten in einem Kupferdraht vorausgesetzt haben,

---

[26] H. REINHOLD, Z. anorg. allg. Chem. **171** (1928) 181; H. REINHOLD und A. BLACHNY, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933) 290.

[27] H. HOLTAN JR., Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wet. Amsterdam (B) **57** (1954) 138.

[28] H. HOLTAN JR. und J. KROGH-MOE, Acta chem. scand. **9** (1955) 1022.

[29] H. J. V. TYRRELL, Trans. Faraday Soc. **51** (1955) 383.

wie es meist der experimentellen Anordnung entspricht. Herrscht das Temperaturgefälle bei der Kette (71) in einem Platindraht und bei der Kette (73) in einem Silberdraht — wie HOLTAN[27, 28] voraussetzt —, so bleibt bei der Subtraktion der Gl. (74b) von Gl. (72b) die Differenz

$$\frac{1}{\vartheta}\left[(S_{el}^*)_{Ag} - (S_{el}^*)_{Pt}\right]$$

übrig, und dies entspricht der Thermokraft eines Thermoelementes aus Silber und Platin[30].

In den folgenden Veröffentlichungen werden wir Messungen an Thermoketten mit Hilfe der hier entwickelten Formeln diskutieren.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

---

[30] Vgl. R. HAASE, Z. Naturforsch. **11a** (1956) 681.

Buchbesprechungen

Theoretische Physik. Von F. HUND. 3. Band, Wärmelehre und Quantentheorie. 2. neubearbeitete Auflage. VIII, 400 Seiten mit 93 Bildern. DIN C5. Stuttgart 1956. Kart. DM 27,60, Hln. DM 29,60.

Zur Tradition des Unterrichts in theoretischer Physik an den Universitäten und Technischen Hochschulen des deutschen Sprachgebiets gehört — im Gegensatz zur englischen Tradition — ein mehrsemestriger Vorlesungszyklus über theoretische Physik. Dieser dürfte jetzt wohl fast überall fünf- bis sechssemestrig sein und eine Einführung in die Quantentheorie mitumfassen. Eine umfassende Behandlung der Grundlagen der Physik von theoretischer Warte aus, erscheint heute notwendiger denn je für die Ausbildung der heranwachsenden Physiker. Man denke an die Entwicklung der Kerntechnik oder verschiedener Gebiete der Festkörperphysik, die innerhalb weniger Jahre für den Industriephysiker so wichtig geworden sind!

In diesem Sinne ist es zu begrüßen, daß bei der Neubearbeitung der beliebten HUNDschen Bücher über theoretische Physik Wärmelehre und Quantentheorie in einem Band zusammengefaßt wurden. Dies kommt vor allem der Behandlung der elementaren Atomistik und des Übergangs von der klassischen Statistik zur Quantenstatistik zugute und trägt sicher zu dem „atomistischen Geist" bei, in dem das Buch erfreulicherweise abgefaßt ist. Die Einführung der Quantentheorie folgt dem historischen Wege vom BOHRschen Atommodell über das Korrespondenzprinzip und Vektormodell zur HEISENBERGschen Form der Theorie. Die SCHRÖDINGER-Gleichung wird erst verhältnismäßig spät gebracht. Für den Lernenden dürfte es sicherlich besonders wertvoll sein, daß beide Formulierungen der Quantenmechanik in einem Kapitel „Grundlegung der Theorie" ausführlich einander gegenübergestellt und in ihrer physikalischen Gestalt diskutiert werden.

Der behandelte Stoff entspricht etwa dem, was in zwei Semestern behandelt werden kann. Erwähnt werden möge, daß gerade einige Fragen aus der chemischen Physik, z. B. die Theorie der Schwankungen, Thermodynamik der Phasenumwandlungen, Massenwirkungsgesetz, Periodisches System, besonders sorgfältig besprochen werden. Besonders hingewiesen sei ferner auf die außerordentlich gut gelungene wellenmechanische Behandlung der Termlagen gebundener Zustände in verschiedenen Zentralkraftfeldern in Ziff. 110.

Da das Buch sich sicherlich in seiner außerordentlich sorgfältigen, immer auf das Wesentliche bedachten Darstellungsart großer Beliebtheit erfreuen und mehrere Auflagen erleben wird, seien noch einige Wünsche und Anregungen für zukünftige Neubearbeitungen vorgebracht: Könnte man die zahlreichen historischen Notizen, die, meist mit Autor und Jahreszahl versehen, in den Text eingestreut sind, nicht noch wertvoller machen, indem diese klassischen Arbeiten

in einem Anhang zitiert werden? In der vorliegenden Fassung sind leider keine Übungsaufgaben enthalten; eine Sammlung von Aufgaben wäre bestimmt eine wesentliche Bereicherung des vielleicht etwas zu wenig auf die „praktische" Seite der theoretischen Physik abgestellten Textes. Revisionsbedürftig sind die Bemerkungen über die Größe der DEBYE-Temperatur auf S. 229. Es gibt sehr viele Elemente, bei denen die DEBYE-Temperatur bei oder über der Raumtemperatur liegt! *Alfred Seeger, Stuttgart*

Ultraviolet and Visible Absorption Spectra. H. M. HERSHENSON, Index for 1930—1954. Academic Press Inc., New York 1956, XVIII + 205 S. Preis DM 50,40.

An einer außerordentlich hohen Zahl von Verbindungen sind in den letzten Jahren Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich gemessen und veröffentlicht worden. Die meisten der so gemessenen Spektren sind aber schwer aufzufinden, da sie nicht im Titel der betreffenden Arbeit genannt und deshalb auch nicht in die Register der Referatenblätter aufgenommen worden sind. Ein möglichst vollständiges Literaturverzeichnis, das auch solche Absorptionsspektren enthält, ist daher äußerst wertvoll.

Für die Zeit bis 1950 existiert ein derartiges Verzeichnis in dem Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN I. Band, 2. Teil (bearbeitet von PESTEMER, SCHEIBE und SCHÖNTAG). Das vorliegende Verzeichnis mit seinen etwa 32000 Literaturzitaten ist noch umfangreicher. Es berücksichtigt die während der Berichtszeit in 27 der wichtigsten europäischen und amerikanischen Zeitschriften veröffentlichten Spektren. Von deutschen Zeitschriften sind dabei die folgenden berücksichtigt: Chemische Berichte, Angewandte Chemie, Zeitschrift für Analytische Chemie, Annalen der Chemie und Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Das Verzeichnis enthält die Verbindungen in alphabetischer Reihenfolge mit dem entsprechenden Literaturzitat, jedoch ohne Angabe der Autoren. Bei Spektren, die bis ins UV oder Vakuum-UV gemessen wurden, ist dies vermerkt. Zur Raumersparnis ist darauf verzichtet worden, weitere Angaben über Lösungsmittel und Dissoziationszustände der betreffenden Verbindungen zu machen. Auch sind bei anorganischen Ionen die Wertigkeitsstufen nicht unterschieden.

Trotz der dadurch bedingten Beschränkungen dürfte das vorliegende Verzeichnis ein wesentliches Hilfsmittel für jeden sein, der sich mit Absorptionsspektren im sichtbaren und UV-Bereich befaßt oder diese Spektren als Hilfsmittel für andere Zwecke benötigt. *Th. Förster*

Berichtigung

zur Veröffentlichung: „Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Azeton-Chloroform", von H. RÖCK und W. SCHRÖDER, in Band **11**, Heft 1/2, Seite 41—55.

Auf S. 42, 6. Zeile von oben muß das P im Nenner gestrichen werden.

Auf S. 51, Kopf der Tabelle 6, Spalte 2, sowie 4 und 5 muß es heißen: $-\Delta\overline{H}^{25°}$ bzw. $-\Delta\overline{H}$ [cal/Mol].

Auf S. 53, Kopf der Tabelle 7 und 8, und in der 4. Textzeile von oben muß es heißen: $B = -571{,}2$ cal/Mol.

Autorenregister von Band 11

Ballhausen, C. J., Über die Spektren komplexer Vanadin(III)-Verbindungen. Ein Kommentar zu H. Hartmann und C. Furlani 205.

Böke, K., Die *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil III) 326.

Börsch-Supan, W., s. Bottenbruch, H.

Bottenbruch, H., und Börsch-Supan, W., Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser 11. Mitteilung: Integration von reaktionskinetischen Differentialgleichungssystemen mit dem schwedischen elektronischen Rechenautomaten BESK 103.

Buschbeck, Ch., s. Hartmann, H.

Graf, L., und Klatte, H., Über das interkristalline Eindringen von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Mischkristall-Konzentration 342.

Grjotheim, K., On the Electrochemical Series of Metals in the Eutectic Melt of Sodium- and Potassium-Fluorides 150.

Haase, R., Untersuchungen an Thermoketten I. Theoretische Grundlagen 379.

Hässler, A., s. Noller, H.

Halfawy, M., Crystal Growth of Silver during Electrodeposition on copper Substrates 196.

Hartmann, H., Stellungnahme zu dem Kommentar von C. J. Ballhausen 209.

—, und Buschbeck, Ch., Lichtabsorption und magnetisches Verhalten von Komplexverbindungen des *Ru*(III) 120.

—, und Ilse, W., Das eingeschränkte Fermigas. 1. Teil: Das ideale Gas 337.

—, und Rinck, G., Das Disproportionierungsgleichgewicht des Titantrichlorids 213.

—, und Schmidt, H.-J., Über Absorptionsspektren komplexer Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns 234.

—, und Svendsen, M.-B., Der Einfluß von Methylgruppen auf die Ionisierungsspannung aromatischer und ungesättigter Verbindungen 16.

Hoffmann, W., Schoeneck, H., und Wanninger, W., Die Oberflächenspannung aräometrischer Prüfungsflüssigkeiten im Temperaturbereich von 15 °C bis 25 °C 56.

Horiuti, J., und Nakamura, T., Stoichiometric Number and the Theory of Steady Reaction 358.

Hutchinson, E., und Winslow, L., The Electromotive Force of Cells Containing Dodecyl Ammonium Chloride 165.

Ilse, W., s. Hartmann, H.

Klatte, H., s. Graf, L.

Kortüm, G., Theilacker, W., und Schreyer, G., Zur Frage der Thermochromie, VI. Mitteilung: Die Thermochromie adsorbierter Molekeln; Identität von Thermochromie und Piezochromie 182.

Koschel, D., und Schlögl, R., Über das elastisch-plastische Verhalten eines Kationenaustauschers 137.

LINHARD, M., und WEIGEL, M., Über Komplexverbindungen XXII. Lichtabsorption von Halogeno-pentammin-Co(III)-komplexen im Rot und nahen U. R. 308.

—, s. SIEBERT, H.

MOSSMANN, R. A., s. SCHMIDT, P. F.

MURAYAMA, T., s. TANAKA, N.

NAKAMURA, T., s. HORIUTI, J.

NOLLER, H., und HÄSSLER, A., Diffusionseinflüsse bei der Katalyse mit Ionenaustauschern 267.

PETER, S., und STOLLE, I., Die Strukturviskosität thixotroper Suspensionen, insbesondere Bentonitsuspensionen 251.

RINCK, G., s. HARTMANN, H.

RÖCK, H., und SCHRÖDER, W., Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Azeton-Chloroform 41.

ROY, R., s. SHAFER, E. C.

SCHLÄFER, H. L., Zur Photochemie der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle 65.

—, und SCHMIDTKE, H. H., Bestimmung der Bildungsenthalpie von Titantetrabromid 297.

—, und SKOLUDEK, H., Zur Lichtabsorption komplexer Ionen des II-wertigen Chroms 277.

SCHLÖGL, R., s. KOSCHEL, D.

SCHMIDT, H.-J., s. HARTMANN, H.

SCHMIDT, P. F., und MOSSMANN, R. A., Zum Primärprodukt der Kohlenstoffverbrennung beim Abbrand von cracking coke. Ein Beitrag zur Veröffentlichung M. ROSSBERG. (Kurze Mitteilung.) 273.

SCHMIDTKE, H. H., s. SCHLÄFER, H. L.

SCHOENECK, H., s. HOFFMANN, W., und WANNINGER, W.

SCHREYER, G., s. KORTÜM, G., und THEILACKER, W.

SCHRÖDER, W., s. RÖCK, H.

SHAFER, E. C., und ROY, R., Studies of Silica Structure Phases, III: New Data on the System $AlPO_4$ 30.

SIEBERT, H., und LINHARD, M., Über Komplexverbindungen XXIII. Zur Kurvenanalyse von Lichtabsorptionsbanden 318.

SKOLUDEK, H., s. SCHLÄFER, H. L.

STOLLE, I., s. PETER, S.

SVENDSEN, M. B., s. HARTMANN, H.

TANAKA, N., und MURAYAMA, T., Anodic Waves of the Cyanide at the Dropping Mercury Electrode and the Dissociation Constants of Cyanomercurate(II)-Complexes 366.

THEILACKER, W., s. KORTÜM, G., und SCHREYER, G.

WANNINGER, W., s. HOFFMANN, W., und SCHOENECK, H.

WEIGEL, M., s. LINHARD, M.

WEISZ, P. B., Diffusivity of Porous Particles — I. Measurements and Significance for Internal Reaction Velocities 1.

WILOTH, F., Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 10. Mitteilung: Vergleich experimenteller Daten mit den Integrationsergebnissen eines vervollständigten reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems 78.

WINSLOW, L., s. HUTCHINSON, E.